Digitized by Google

Digitized by Google

PKA

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÆT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

JAHRGANG 1840.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÆT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

EIN UND ZWANZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

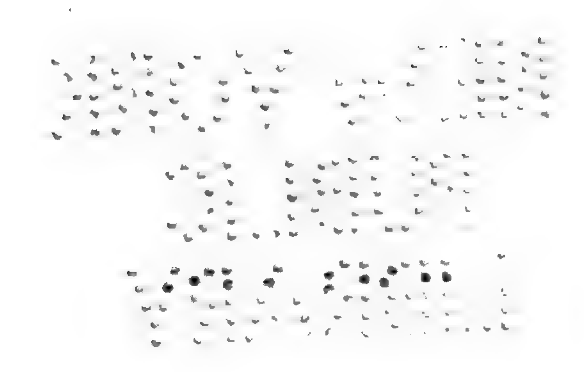
CAPAUN, LOEWIG, MULDER, SCHMALZ, SCHULZE, SCHWEIZER, STEIN, WEIDMANN.

LEIPZIG 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L



Digitized by Google

Inhalt des ein und zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber das Pektin und die pektische Säure. Von Edmund Frémy. 1

II. Ueber die Zuckerrunkelrübe. Von Heinrich Braconnot. 24

III. Ueber den Zustand und die Menge des in dem Zuckerrohrsafte enthaltenen Zuckers. Von Plagne. 38

IV. Ueber die Zusammensetzung der Milch des Kuhbaumes (Palo de Vaca). Von R. F. Marchand. 48

V. Zersetzung des Acetons durch Kalihydrat und Kalium. Von Carl Löwig und Salomon Weidmann. . . . 54

Literatur.

Zweites Heft.

VI. Ueber das Polygonum tinctorium. Von Osmin Hervy. . 65

VII. Untersuchung über die Bitumen. Von Pelletier und Walter. 93

VIII. Ueber morpholithische Bildungen, zur Erklärung der Bildungsgesetze der Augen- und Brillensteine aus den Kreidefelsen von Oberägypten. Von Ehrenberg. 95

IX. Ueber den Antigorit, ein neues Mineral. Von Eduard Schweizer. 105

X. Ueber die Zusammensetzung der krystallisirten Phosphorsäure. Von Eugen Péligot. 109

XI. Ueber den Jodkohlenwasserstoff. Von Jacob F. W. Johnston. 115

Seite
XII. Neue Methode, Schwefelwässer zu analysiren; Sulfhydrometer. Von Alph. du Pasquier. 124
XIII. Ueber das Bleigummi und thonerdehaltiges phosphorsaures Bleioxyd von Huelgoat. Von A. Damour. 126
XIV. Ueber die Bildung der Milchsäure. Von Frémy und Boutron-Charlard. 127
XV. Literarische Nachweisungen. 128

Drittes und viertes Heft.

XVI. Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. Von Dr. C. Schafhaeutl. (Schluss.) 129
XVII. Ueber das Polygonum tinctorium. Von Osmin Hervy. 157
XVIII. Chemische und technologische Abhandlung über das Polygonum tinctorium. Von J. Girardin und Preisser. . 176
XIX. Auszug aus dem Berichte über vorstehende Abhandlungen, im Namen einer Commission der Société de Pharmacie abgestattet von Bussy. 196
XX. Untersuchungen über die Humussubstanzen. Von G. J. Mulder. 203
XXI. Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die wasserfreie Camphersäure. Von Ph. Walter. . . 241
XXII. Analyse des Gusseisens und Stabeisens. Von J. Berzelius. 247
XXIII. Arsenikgehalt des Roheisens. 252
XXIV. Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel. Von A. Dupré. 253
XXV. Literarische Nachweisungen. 255
Literatur.

Fünftes Heft.

XXVI. Ueber die chemischen Typen und die Wirkung der Alkalien auf die Essigsäure. Von J. Dumas. 257
XXVII. Wirkung des Chlors auf das Sumpfgas. Von Melsens. 266
XXVIII. Ueber die Einwirkung der Alkalien auf die Alkohole und verwandte Verbindungen. (Zweite Abhandlung über die chemischen Typen.) Von J. Dumas und J. S. Stass. . 267
XXIX. Ueber die Natur der schwarzen Substanz, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol bei höherer Temperatur entsteht. Von Otto Linné Erdmann. . . 291

Digitized by Google

Seite
XXX. Ueber den Zustand des Harnstoffes im Harne. Von L. R. Lecanu. 302
XXXI. Noch Etwas über den Jodgehalt des Leberthrans. Von W. Stein. 308
XXXII. Ueber die Darstellung des unterschwefligsauren Natrons. Von C. F. Capaun. 310
XXXIII. Ueber Verhalten und Zusammensetzung einer Reihe von fetten Körpern. 314
XXXIV. Chemische Notizen. Von Leykauf. 316
1. Ueber das Verhalten einiger auf Baumwollenzeugen befestigten Farben in der Kette der galvanischen Säule. . 316
2. Ueber den Chlorgehalt der gebleichten Baumwollengarne. 316
3. Ueber die Auflöslichkeit des Zinnoxydes bei der Fällung mit kohlensaurem Natron aus verschiedenen auflöslichen Salzen in der Wärme. 317
4. Bessere Art, Phosphor aus Knochen zu bereiten. . . 317
XXXV. Literarische Nachweisungen. 319
Literatur.

Sechstes Heft.

XXXVI. Untersuchungen über die Humussubstanzen. Von G. J. Mulder. 321
XXXVII. Ueber die Einwirkung der Alkalien auf die Alkohole und verwandte Verbindungen. (Zweite Abhandlung über die chemischen Typen.) Von J. Dumas und J. S. Stass. . 370
Anhang. 385
XXXVIII. Ueber die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure. Von Dr. Franz Schulze. 387
XXXIX. Ueber die Theorie des Fruchtwechsels. Vom Collegienrathe und Prof. Dr. Friedrich Schmalz. . . . 389
XL. Ersetzung des Kuhmistes beim Reinigen der Kattune. . . 396
XLI. Analysen einiger bituminösen Substanzen. Von Boussingault. 398
XLII. Manganquelle bei Nürnberg. 399
Literatur.

Siebentes und achtes Heft.

XLIII. Wirkung der schwefligen Säure auf die Untersalpetersäure; Krystalle der Bleikammern; Theorie der Fabrication der Schwefelsäure. Von F. de la Provostaye. . 401
XLIV. Analyse des getrockneten Zuckerrohrs und Verfahren, um

Seite
die Menge des darin enthaltenen Zuckerstoffes zu bestimmen. Von Osmin Hervy. 419
XLV. Beitrag zur chemischen Kenntniss des Chondrins. Von Dr. Vogel jun. 426
XLVI. Ueber das Entfärbungsvermögen der Kohle. Von Dr. E. Herberger. 430
XLVII. Ueber die Erhaltung des Holzes. Von Dr. A. Boucherie. 445
XLVIII. Literarische Nachweisungen. 480
Register über die drei Bände des Jahrganges 1840.
Berichtigung.

Digitized by Google

I.

Ueber das Pektin und die pektische Säure.

Von

EDMUND FRÉMY.

(Journ. de pharm. Mai 1840. p. 368.)

In den letzteren Jahren hat man sich viel mit dem Studium der Modificationen beschäftigt, welche die organischen Substanzen unter dem Einflusse der verschiedenen Agentien erleiden können. Man hat häufig merkwürdige Körper erhalten, welche mit grosser Sorgfalt studirt worden sind.

Wenn sich aber die Chemie mit neuen Thatsachen bereichert hat und wenn sich die Chemiker im Allgemeinen über alle die Eigenschaften vereinigt haben, welche die organischen Substanzen zeigen, so muss man doch zugeben, dass der Theil der organischen Chemie, welcher die Gruppirung der Molecüle und ihre innere Anordnung bestimmen sollte, noch wenig vorgeschritten ist.

Jedoch sind die so wichtigen Arbeiten, welche über diesen Gegenstand erschienen sind, allgemein bekannt. Man kann aber die Sache noch nicht als abgeschlossen betrachten; denn bekanntlich ist man genöthigt, um das, was man die rationelle Formel eines organischen Körpers nennt, zu erhalten, ihn einer Reihe von Reactionen zu unterwerfen, durch die er zersetzt wird, und die Beweglichkeit seiner Elemente ist so gross, dass oft die erhaltenen Producte nach den Umständen, in die man sie versetzt, verschieden sind. Es wird alsdann sehr schwierig, die Reaction zu bestimmen, durch welche die rationelle Formel der Substanz festgestellt wird.

Ich glaubte, dass die fortgesetzte Untersuchung gewisser in den Pflanzen vorgehenden Erscheinungen, so wie die der

Digitized by Google

verschiedenen Modificationen, welche eine organische Substanz erleidet, ehe sie zu einem ganz bestimmten Zustande gelangt, vielleicht auf den Weg bringen könnte, die wirkliche Constitution der vegetabilischen Körper zu erkennen. Wenn es bis jetzt mit grossen Schwierigkeiten verbunden war, die Anordnung der Molecüle einer organischen Substanz durch Anwendung analytischer Methoden zu bestimmen, so glaube ich, dass man, um leichter zu demselben Ziele zu gelangen, in gewissen Fällen seine Zuflucht zu synthetischen Mitteln nehmen könnte, indem man zuerst die Veränderungen, welche gewisse Körper während der Vegetation erleiden, beobachtet und sodann sich bemüht, die beobachteten Modificationen wieder zu erzeugen.

Ich will durchaus nicht behaupten, dass die hier von mir aufgestellte Ansicht neu sei und dass ausgezeichnete Chemiker nicht schon Arbeiten bekannt gemacht hätten, welche das hellste Licht auf gewisse organische Substanzen werfen. Ich könnte die Arbeiten anführen, welche Robiquet, Boutron-Charlard, Pelouze, Liebig, Wöhler u. s. w. über die Farbstoffe, das Benzoylhydrür, das Senföl und den Gerbstoff bekannt gemacht haben.

Gewiss kann man annehmen, dass eine organische Substanz, ehe sie zu dem Zustande eines stetigen Gleichgewichts gelangt, eine Reihe transitorischer Zustände durchlaufen müsse, welche bis jetzt oft nicht beachtet worden sind und die doch eine aufmerksame Untersuchung verdienen, weil sie uns einen Blick in den Gang thun lassen, den die Natur befolgt, und uns, woran man gewiss nicht zweifeln kann, nützliche Belehrungen über die Molecülarzusammensetzung der völlig bestimmten Körper geben.

Ehe ich aber die ersten Untersuchungen über die Substanzen mittheile, welche ich mit dem Namen Uebergangssubstanzen charakterisiren will, glaube ich die Art von Schwierigkeiten darlegen zu müssen, auf die man bei der Untersuchung dieser Körper zu stossen gewärtig sein muss.

Wenn eine Substanz bestimmt ist, während der Vegetation eine Reihe von Modificationen unter dem Einflusse sehr schwacher Kräfte zu erleiden, so kann sie alle die Eigenschaften zusammengenommen nicht zeigen, welche den bestimmten Körpern angehören und denen, welche gewissermaassen der Or-

Digitized by Google

ganisationskraft entzogen sind, wie der Zucker und die Weinsteinsäure.

Es ist z. B. einleuchtend, dass die Uebergangskörper keine regelmässigen Formen annehmen können, denn dieser Charakter kommt nur bei stabilen und gehörig bestimmten Körpern vor. Diess, man muss es gestehen, macht ihr Studium oft sehr schwierig.

Ein Uebergangskörper verändert sich, zersetzt sich zuweilen mit einer solchen Schnelligkeit, dass man nur mit Mühe seine verschiedenen Modificationen beobachten kann. Ich glaube übrigens, dass es bei einem Studium wie diesem weit wichtiger ist, den Umwandlungen desselben Körpers zu folgen und so viel als möglich zu bestimmen, unter welchen Einflüssen sie erfolgen, als ein strenges und vollständiges Studium jeder Modification zu versuchen.

Was ich hier von den Uebergangskörpern sage, welche dem Pflanzenreiche angehören, lässt sich, glaube ich, unmittelbar auf die thierischen Substanzen anwenden.

Es ist mir in der That sehr wenig daran gelegen, das Atomgewicht des Fibrins oder des Eiweissstoffes kennen zu lernen und zu bestimmen, weil diese Körper nicht stabil sein können, weil sie bestimmt sind Modificationen zu erleiden, welche die Bestimmung des Atomgewichts schwierig und ungenau machen müssen. Dagegen werde ich eine grosse Wichtigkeit darauf legen, die Natur der Umwandlungen kennen zu lernen, welche der Eiweissstoff und das Fibrin in der thierischen Organisation erleiden, und mich bemühen, die Ursache davon aufzufinden.

Ansichten dieser Art haben mich bei den Untersuchungen über die Uebergangskörper vegetabilischen Ursprunges geleitet.

Unter allen Modificationen, welche die Pflanzen zeigen, giebt es vielleicht keine merkwürdigere und wichtigere zu untersuchen, als die, welche die Früchte zu den verschiedenen Zeitpuncten ihrer Reife erleiden.

Geschickte Chemiker haben diese Frage schon untersucht und darin Fortschritte gemacht, die wichtigen Puncte aber sind noch nicht entschieden.

Dieses Problem, wie alle die, welche mit der Pflanzenorganisation in Verbindung stehen, ist sehr complicirt. Es um-

Digitized by Google

schliesst Fragen der organischen Chemie und der Pflanzenphysiologie, welche noch nicht gehörig untersucht worden sind, und um zu einer befriedigenden Auflösung zu gelangen, ist es, glaube ich, unerlässlich, die verschiedenen Elemente, aus denen es besteht, besonders zu studiren.

Wahrscheinlich aus diesem Grunde hat die *Société de Pharmacie* zu Paris einen Preis auf das vergleichende Studium des Pektins und der pektischen Säure ausgesetzt. Diese Körper müssen in der That eine wichtige Rolle in der Vegetation spielen, denn sie werden fast in allen Früchten angetroffen. Es lag daher ganz nahe, eine vollständige Untersuchung dieser beiden Körper zuerst anzustellen, ehe ich zu erklären suchte, welchen Theil sie an dem Reifen der Früchte nehmen könnten.

Pektin.

Es ist allgemein bekannt, dass gewisse Früchte, wie die Birnen, die Aepfel, die Johannisbeeren u. s. w., eine grosse Menge einer gummi-gallertartigen Substanz enthalten, welche von Braconnot entdeckt und Pektin genannt wurde.

Braconnot gab ein sehr einfaches Verfahren zu seiner Bereitung an, welches ich gleichfalls angewendet habe.

Es besteht darin, dass man einige Zeit Saft von Obst, z. B. von Aepfeln, kocht, bis eine stickstoffhaltige Substanz gerinnt, welche Pflanzeneiweiss genannt worden ist. Wenn man sich völlig überzeugt hat, dass die Flüssigkeit nichts mehr durch das Kochen giebt, so behandelt man dieselbe mit Alkohol, welcher das Pektin fällt. Dieses reisst aber sehr beträchtliche Mengen von Zucker und Aepfelsäure mit sich nieder. Das Pektin muss von Neuem behandelt, in Wasser aufgelöst und durch Alkohol gefällt werden. Man scheidet es endlich, nach mehreren Behandlungen dieser Art, von allen fremdartigen Substanzen ab, mit denen es in den Früchten vermischt sein kann. Im Verlaufe dieser Abhandlung will ich angeben, an welchen Zeichen man seine vollkommene Reinheit erkennt.

Das Pektin zeigt alsdann folgende Eigenschaften. Es ist weiss, in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Dieser fällt es aus seiner wässrigen Auflösung in Gestalt einer durchsichtigen Gallerte. Es ist ganz ohne Geschmack und hat keine Wirkung auf die Pflanzenfarben. Es ist nicht flüchtig, zersetzt sich

Digitized by Google

durch die Wärme, indem es kein bestimmtes flüchtiges Product giebt, sondern einen starken Geruch nach verbrannter Weinsteinsäure verbreitet. Wenn man eine wässrige Auflösung des Pektins bis zur Trockne abdampft, kann man es leicht in durchsichtigen Platten ablösen, und ich würde es in diesem Zustande der Analyse haben unterwerfen können, um seine Elementarzusammensetzung zu bestimmen; ich glaubte aber, dass die mit einer solchen Substanz angestellte Analyse nicht genaue Resultate geben würde; denn bekanntlich ist es ganz unmöglich, eine nicht krystallisirbare organische Substanz zu erhalten, welche nach dem Verbrennen keine Asche zurücklässt. Nun hält die Asche grössere oder geringere Mengen von Kalk- und Kalisalzen zurück, welche in der Verbrennungsröhre bald als ätzende Alkalien, bald als kohlensaure Salze zurückbleiben, und die quantitative Bestimmung würde alsdann fehlerhaft. Ich bemerkte, dass das Pektin sich leicht mit dem Bleioxyd verbinden und ein Salz geben kann, welches sich vollkommen reinigen lässt und das noch Pektin enthält, denn man kann es durch Schwefelwasserstoff, oder noch besser durch Schwefelsäure daraus erhalten. Wenn man dieses Salz verbrennt, so halten die Producte der Verbrennung nicht die geringsten Mengen von Kalk zurück, was ganz augenscheinlich beweist, dass das Pektin im reinen Zustande damit verbunden ist. Das Bleisalz diente mir dazu, die Zusammensetzung des Pektins zu bestimmen.

Erste Analyse.		Zweite Analyse.	
Pektinbleioxyd	0,639	Pektinbleioxyd	0,305 (?)
Gebundene Säure	0,497	Gebundene Säure	0,255
Wasser	0,236	Wasser	0,119
Kohlensäure	0,783	Kohlensäure	0,401.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Erste Analyse.	Zweite Analyse.	At.	Berechnung.
C = 43,5	C = 43,5	C_{24}	C = 43,20
H = 5,2	H = 5,1	H_{34}	H = 5,02
O = 51,3	O = 51,4	O_{22}	O = 51,78
100,0	100,0		100,00.

Die so eben von mir angegebenen Analysen wurden mit Pektinverbindungen angestellt, welche bei der Behandlung einer Auflösung von Pektin mit neutralem essigsaurem Bleioxyd

Digitized by Google

bereitet waren. Aber das in diesem Falle niederfallende Salz ist kein Salz von constanter Zusammensetzung. Die Menge von Oxyd, welche es enthalten kann, ist veränderlich. Ich wollte die Umstände bestimmen, welche auf die Sättigungscapacität des Pektins Einfluss haben könnten. Wenn man eine Auflösung von Pektin nach dem zuvor angegebenen Verfahren bereitet und sie sogleich mit neutralem essigsaurem Bleioxyd zusammenbringt, so erfolgt kein Niederschlag. Lässt man aber einige Tage das Pektin in Auflösung im Wasser, so nimmt es alsdann die Eigenschaft an, einen Niederschlag mit neutralem essigsaurem Bleioxyd zu bilden. Analysirt man den Niederschlag, so findet man folgende Zusammensetzung:

Pektinbleioxyd	=	0,134
Bleioxyd	=	0,021.

Dieses Salz enthält daher 15,6 p.C. Bleioxyd. Man sieht, dass in diesem Falle das Pektin eine ziemlich geringe Sättigungscapacität besitzt. Ich hatte eine gewisse Menge Pektin bei Seite gelegt, welche angewendet worden war, um die vorige Fällung vorzunehmen. Ich liess es eine Stunde in Wasser kochen und fällte es nachher durch neutrales essigsaures Bleioxyd. Den Niederschlag, welcher sich bildete, analysirte ich von Neuem und fand ihn zusammengesetzt aus:

Pektinbleioxyd	=	0,411
Bleioxyd	=	0,068.

Diess stellt 16,5 p.C. Bleioxyd dar. Man sieht, dass das Pektin durch ein blosses einstündiges Kochen die Eigenschaft erhalten hatte, sich mit einer grösseren Menge Bleioxyd zu verbinden. Und um mich endlich zu überzeugen, ob das Pektin die Eigenschaft besitze, seine Sättigungscapacität beim Zusammentreffen mit Wasser zu verändern, so stellte ich dieselbe Pektinauflösung mehrere Tage lang hin. Ich behandelte sie mit essigsaurem Bleioxyd. Das Salz wurde von Neuem analysirt und zeigte folgende Zusammensetzung:

Salz	=	0,246
Oxyd	=	0,056.

Diess giebt 22,8 Bleioxyd. So übt also das Wasser ohne Zweifel eine merkliche Wirkung auf das Pektin. Es ändert die Sättigungscapacität desselben, welche dabei so lange zu-

Digitized by Google

nimmt, bis sie einen festen Punct erreicht hat, welches der Fall ist, wenn sie 24,6 p.C. Bleioxyd aufnehmen kann *).

Diese Thatsache ist äusserst interessant. Sie zeigt, wie sehr man sich vor den Resultaten in Acht nehmen muss, welche Substanzen geben können, die vielleicht noch unter dem Einflusse der Organisation stehen. Die nicht krystallisirten Körper, welche man in der Pflanzenchemie findet, sind fast alle in diesem Falle.

Um Gewissheit über die Sättigungscapacität des Pektins zu erhalten, kochte ich Pektin sehr lange Zeit in destillirtem Wasser und fällte es nachher mit basisch-essigsaurem Bleioxyd. Dieses Salz gab folgende Zahlen:

Salz = 0,344
Oxyd = 0,170,

was 49 p. C. Bleioxyd giebt. Diese Zusammensetzung kommt genau mit der eines doppelt-basischen Pektinbleioxyds überein; denn wenn man die Zusammensetzung des neutralen Pektinbleioxyds durch die Formel $C_{24}H_{34}O_{22} + PbO$ darstellt, so giebt die Theorie 24,6 p. C. Bleioxyd. Das doppelt-basische Pektinbleioxyd würde zur Formel haben $C_{24}H_{34}O_{22} + 2PbO$, was 49,2 p. C. Bleioxyd gäbe. Diess ist genau die von mir erhaltene Zahl.

Die Details, welche ich hier hinsichtlich der Sättigungscapacität des Pektins gegeben habe, können in der Folge von Wichtigkeit werden. Ich glaube wirklich, dass sie auf den richtigen Weg zur Bildung der Pflanzensäuren leiten können.

---

*) Bekanntlich hat eine schwache Säure oft die Eigenschaft, verschiedene Mengen Basis aufzunehmen und saure oder basische Salze zu bilden, je nach der Concentration der Flüssigkeiten und dem Fällungsverfahren. Ich bin überzeugt, dass die Veränderungen, die das Pektin in seiner Sättigungscapacität erleidet, nicht von Umständen dieser Art herrühren, denn ich habe mich immer gegen diese Ursachen des Irrthums sicher zu stellen gesucht, und ich habe die Bemerkung gemacht, dass dieselbe Pektinauflösung immer dasselbe Bleisalz gab, welches auch immer der Ueberschuss des fällenden Salzes war. Dagegen aber gab, wie ich gezeigt habe, dieselbe Auflösung, einige Tage hingestellt und ganz in dieselben Umstände wie vorher versetzt, einen an Bleioxyd reicheren Niederschlag als der erstere war. Dieses analytische Resultat wird übrigens durch die Eigenschaft bestätigt, welche das Pektin erhält, das neutrale essigsaure Bleioxyd zu fällen, die es anfangs nicht hat.

Digitized by Google

Es ist wahrscheinlich, dass beim Acte der Vegetation die Säuren durch eine Reihe von intermediären Zuständen gehen, in denen die Sättigungscapacität veränderlich ist. Die Versuche, welche ich seit langer Zeit über die Bildung der Säuren in den Pflanzen angestellt habe, berechtigen mich, diese Meinung auszusprechen. Ich will in dieser Abhandlung einige Thatsachen anführen, welche dieselbe, wie ich glaube, bestätigen sollen.

Der Einfluss des Wassers, welches diese Modificationen bewirkt, lässt sich sehr leicht begreifen, und die Thatsachen, welche in den letzten Zeiten bei den organischen Säuren und der Phosphorsäure beobachtet worden sind, haben darüber Rechenschaft gegeben.

In der That weiss man jetzt, dass das Wasser, welches von einer isolirten Säure zurückgehalten wird, genau die Menge Basis darstellt, die sie aufnehmen muss, um ein neutrales Salz zu bilden. Man weiss auch, dass man die Sättigungscapacität einer Säure verändern kann, indem man ihr eine gewisse Menge des zu ihrem Bestehen erforderlichen Wassers entzieht, oder indem man ihr eine neue Menge giebt. So nimmt also das Pektin, welches man in Wasser kocht, oder welches man mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur zusammenlässt, zunehmende Mengen von Wasser auf, wie die immer zunehmende Sättigungscapacität anzeigt. Wenn es mir möglich gewesen wäre, das Pektin zu isoliren, welches in Wasser verschiedene Zeit lang gelassen worden war, so ist nicht zu zweifeln, dass ich darin verschiedene Mengen von Wasser gefunden hätte. Da aber ein Versuch wie dieser nicht möglich war, so wollte ich blos angeben, von welcher Art die sich erzeugenden Modificationen sind, indem ich mit derselben Substanz in verschiedenen Modificationszuständen mich beschäftigte, wobei ich mich desselben Reagens bediente und folglich vollkommen vergleichbare Umstände herbeiführte.

Einige Chemiker haben geglaubt, dass der in den Früchten vorkommende Zucker von der Wirkung herrühren könnte, welche die Säuren auf die gummi-gallertartige Substanz, welche nichts Anderes als Pektin ist, äusserst. Diese Erklärung ist ohne Zweifel sehr scharfsinnig und würde, wenn sie richtig wäre, Rechenschaft von verschiedenen Thatsachen geben, welche bei der Reife der Früchte beobachtet worden sind.

Digitized by Google

Auch ich musste mich bei meiner Beschäftigung mit dem Studium des Pektins bemühen zu erkennen, ob die Säuren die Eigenschaft besässen, es in Zucker umzuwandeln.

Offenbar könnte diese Umwandlung, wenn sie stattfände, nur von derselben Art sein wie die, welche die Säuren auf das Gummi und die Stärke äussern. Denn die Zusammensezzung des Pektins wird nicht durch Kohle und Wasser dargestellt. Aber Stass und Piria haben in ihren Arbeiten über das Salicin und Phloridzin gezeigt, dass gewisse organische Substanzen unter dem Einflusse der Säuren mehrere verschiedene Producte erzeugen können, unter welche man den Traubenzukker rechnen muss. Das Pektin könnte dazu gehören.

Ich kochte daher das Pektin mehrere Stunden mit den Säuren, welche man in den Früchten findet, und selbst mit Schwefelsäure, und ich konnte das Pektin niemals in Zucker umwandeln. Ich erhielt Modificationen, auf die ich im Verfolg dieser Abhandlung zurückkommen werde und welche dieselben sind, welche die pektische Säure unter denselben Umständen zeigt.

Ich glaube daher, dass es unmöglich ist, anzunehmen, dass das Pektin sich unter dem Einflusse der Säuren in Zucker umwandle. Man muss selbst bekennen, dass wir bis jetzt in der Chemie keine genaue Thatsache über die Bildung des Zuckers in den Pflanzen haben. Ich glaube, dass sich das Problem lösen lässt, und seine Lösung wird befördert, indem man eine Theorie verwirft, welche mit der Erfahrung nicht übereinstimmt.

Um zu beweisen, dass ein gewisses Verhältniss zwischen der gallertartigen Substanz der Früchte und dem in ihnen enthaltenen Zucker besteht, hatte man eine Thatsache angeführt, welche unbestritten ist, dass nämlich das gekochte Obst merklich zuckerhaltiger sei als das ungekochte, und dass in dem Maasse, wie sich die zuckerhaltige Substanz entwickele, die gallertartige verschwinde. Ich kenne keinen genauen Versuch, welcher beweist, dass eine gekochte Frucht mehr Zucker enthält als eine ungekochte. Der Geschmack könnte es anzeigen. Ich weiss aber nach den von mir angestellten Versuchen recht wohl, dass die Menge des in einer Frucht enthaltenen Pektins grösser ist nach dem Kochen. Der Saft hat zwar nicht mehr die Eigenschaft, zur Gallerte zu gerinnen, diess hängt aber durchaus nicht von der gummiartigen Substanz ab, die, wie

Digitized by Google

man angiebt, unter dem Einflusse der Säuren zerstört werden soll, sondern von dem Pflanzeneiweiss, welches bei Anwesenheit von Pektin bewirkt, dass die Flüssigkeiten zu einer Gallerte gerinnen, wie ich im Verfolg dieser Abhandlung angeben werde, und das endlich durch die Wärme gerinnt. Wenn das Pektin von dem Eiweissstoffe gereinigt und befreit worden ist, so giebt es eine klebrige und sehr dicke Auflösung, die aber nicht zu Gallerte gerinnt. Am Ende dieser Abhandlung will ich einige Worte über die Veränderung sagen, welche die Früchte unter dem Einflusse der Wärme erleiden.

Eine nicht sehr concentrirte Auflösung von Pektin wandelt sich bei der Behandlung mit Salpetersäure mit der grössten Leichtigkeit in die Reihe von Säuren um, welche nach einander die Namen Aepfelsäure, Hydroxalsäure und Zuckersäure erhielten, welche Thaulow kürzlich untersucht hat und welche ihm zufolge eine einzige Säure ausmachen, welche die Eigenschaft besitzt, Salze mit 5 At. Basis zu bilden, bei denen die Basis nach und nach durch äquivalente Mengen Wasser ersetzt werden kann. Kocht man das Pektin lange Zeit mit einem Ueberschusse von Salpetersäure, so giebt es gewisse Mengen von Schleimsäure.

Ich will jetzt von der sehr merkwürdigen Wirkung der Basen auf das Pektin sprechen, welche einen eigenthümlichen Körper erzeugen, der bekanntlich nichts Anderes als pektische Säure ist.

Braconnot behauptete zuerst, dass das Pektin die Eigenschaft hätte, sich unter dem Einflusse der Basen in pektische Säure umzuwandeln. Eine so merkwürdige Umwandlung musste sich leicht erklären lassen. Schon Thénard hatte in seinem Werke, so wie Dumas in dem letzten Bande seiner Chemie, die Meinung geäussert, dass die Erzeugung der pektischen Säure von einer isomerischen Modification des Pektins herrühren könnte. Die Versuche, welche ich anführen will, bestätigen diese Vermuthung völlig. Behandelt man eine Auflösung von ganz reinem Pektin mit einem Ueberschusse von Kalkwasser, so bildet sich, wie Braconnot angegeben hat, ein in Wasser unlöslicher Niederschlag von pektischsaurem Kalk. Wenn man die Flüssigkeit filtrirt und sie bis zur Trockne abdampft, so bemerkt man, dass keine organische Substanz in

Digitized by Google

Auflösung zurückbleibt. Dieser Versuch beweist schon, dass das Pektin bei seiner Umwandlung in pektische Säure kein anderes Product erzeugt. Wenn man diese pektische Säure aus dem pektischsauren Kalke abscheidet und sie mit einer Basis verbindet, welche, wie das Silberoxyd, ein wasserfreies Salz bildet, so erhält man ein unlösliches Salz, welches man durch die gewöhnlichen Mittel reinigt und welches folgende Zusammensetzung zeigt:

Pektischsaures Silberoxyd	= 0,337
Silberoxyd	= 0,124.

Dieses Salz enthält daher 36,8 p. C. Silberoxyd. Analysirt man dieses Salz mit Kupferoxyd, so giebt es:

Salz	0,403
Gebundene Säure	0,255
Wasser	0,121
Kohlensäure	0,400.

Diess giebt in 100 Theilen:

	At.	Ber.
C = 43,3	C_{24}	C = 43,20
H = 5,2	H_{34}	H = 5,02
O = 51,5	O_{22}	O = 51,78
100,0		100,00.

Man sieht daher, dass die pektische Säure genau dieselbe Zusammensetzung wie das Pektin in den Salzen zeigt. Die Analyse des pektischsauren Bleioxyds, welche ich oft angestellt habe, giebt dieselben Zahlen. Diese Resultate stimmen übrigens mit den von Regnault bekannt gemachten Analysen der pektischen Säure überein. Wenn die pektische Säure dieselbe Zusammensetzung zeigt wie das Pektin, wenn sie mit dem Bleioxyd verbunden ist, so ist ihre Sättigungscapacität verschieden.

Man wird sich erinnern, dass ich die Sättigungscapacität des Pektins bereits durch Zusammenbringen mit neutralem essigsaurem Bleioxyd bestimmt habe. Ich wollte die pektische Säure in dieselben Umstände versetzen, um zu wissen, ob sie sich mit einer grösseren Menge Bleioxyd als das Pektin verbände. Ich hatte bei Anstellung dieses Versuches Gelegenheit zu erkennen, wie wenig Stabilität die pektische Säure besitzt,

denn sie zeigte mir unter dem Einflusse des Wassers eine Veränderung, welche von derselben Art ist, wie die bei dem Pektin angegebene.

Bekanntlich ist die pektische Säure in Wasser etwas löslich. Kocht man sie mit einer ziemlich grossen Menge destillirten Wassers, so erhält man eine Auflösung, welche beim Abdampfen wieder pektische Säure erzeugen kann.

Ich brachte pektische Säure auf ein Filter und benetzte sie mit siedendem Wasser. Nachher goss ich das Waschwasser in eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd. Es bildete sich ein Niederschlag, welcher folgende Zusammensezzung zeigte:

Pektischsaures Bleioxyd	=	0,265
Bleioxyd	=	0,081.

Diess giebt 30,5 p.C. Bleioxyd.

Dieses Salz wurde durch Kupferoxyd analysirt.

Salz	=	0,591
Gebundene Säure	=	0,410
Wasser	=	0,201
Kohlensäure	=	0,641.

In 100 Th.			At.	Ber.		
C	=	43,2	C_{24}	C	=	43,20
H	=	5,4	H_{34}	H	=	5,02
O	=	51,4	O_{22}	O	=	51,78
		100,0				100,00.

Ich löste die auf dem Filter zurückbleibende pektische Säure wieder auf und kochte sie 2 Stunden lang in Wasser. Ich brachte darauf die Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd zusammen und das sich bildende Salz gab mir folgende Zusammensetzung:

Salz	=	0,304
Oxyd	=	0,108.

Es enthält daher 35 p.C. Bleioxyd. Endlich wurde dieselbe pektische Säure einen ganzen Tag lang in siedendem Wasser gelassen. Die Auflösung gab ein Bleisalz, welches folgende Zusammensetzung hatte:

Salz	=	0,549
Oxyd	=	0,230.

Digitized by Google

Dieses Salz enthält daher 41,9 p. C. Bleioxyd. Seine Analyse gab folgende Resultate:

Salz	0,642
Gebundene Säure	0,373
Wasser	0,174
Kohlensäure	0,579.

In 100 Th.			At.	Ber.		
C	=	42,9	C_{24}	C	=	43,20
H	=	5,1	H_{34}	H	=	5,02
O	=	52,0	O_{22}	O	=	51,78
		100,0				100,00.

Diese verschiedenen Analysen beweisen zuerst, dass die durch essigsaures Bleioxyd gefällte pektische Säure ein Salz bildet, welches mehr Bleioxyd enthält als das unter denselben Umständen bereitete Pektinsalz, und zeigen ausserdem, dass die pektische Säure, indem sie von Seiten des Wassers eine merkliche Veränderung erleidet, keine ganz bestimmten Salze geben kann. Diess ging schon aus den verschiedenen Sättigungscapacitäten hervor, welche Regnault in seiner Abhandlung über die pektische Säure angeführt hat, und diess wird sogleich noch einleuchtender, wenn ich beweisen werde, dass die Basen in Ueberschuss die pektische Säure äusserst leicht modificiren. Ich habe so eben erklärt, welche Umwandlung das Pektin durch die Basen erleidet. Bekanntlich reagiren aber die löslichen kohlensauren Salze auf dasselbe ganz auf dieselbe Weise und wandeln es in pektische Säure um. Nicht so verhält es sich mit den unlöslichen kohlensauren Salzen. Der unlösliche kohlensaure Kalk und Baryt wurden beim Kochen mit einer Pektinauflösung zersetzt. Das Pektin verbindet sich alsdann mit dem Kalke und Baryt und bildet lösliche Pektinverbindungen, aus denen man die Basis fällen und das Pektin erhalten kann. So ist also völlig bewiesen, was man übrigens hätte voraussehen können, dass sich das Pektin mit den Basen verbindet, wobei es sich wie eine gewöhnliche Säure verhält, und nur ein Ueberschuss von Basis bewirkt seine Umwandlung in pektische Säure.

Ich will nicht auf die Eigenschaften der pektischen Säure, welche allgemein bekannt sind, zurückkommen, ich bemerke hier blos, dass ich die Richtigkeit einer angegebenen Thatsache

Digitized by

dargethan habe, dass nämlich die pektische Säure beim Erhizzen mit einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure sich grossentheils in reine Schleimsäure umwandelt.

Nachdem ich die Umwandlung des Pektins in pektische Säure unter dem Einflusse der Basen studirt hatte, wollte ich mich überzeugen, ob die durch einen Ueberschuss von Basis erzeugten Modificationen bei der pektischen Säure stehen bleiben würden. Ich löste daher pektische Säure in einem sehr geringen Ueberschusse von Kali auf und kochte die Auflösung einige Stunden lang, wobei ich die Vorsicht gebrauchte, das verdampfte Wasser zu erneuern, um die Färbung der Flüssigkeit zu vermeiden. Nachdem die Auflösung eine gewisse Zeit gekocht hatte, welche je nach der Menge, mit welcher man arbeitet, verschieden ist, bemerkte ich, dass die pektische Säure ganz verschwunden war. Die Flüssigkeit, welche vor der Operation bei der Behandlung mit einer Säure pektische Säure niederfallen liess, gab unter denselben Umständen keinen Niederschlag. Ich überzeugte mich, dass sich nicht die geringste Menge Oxalsäure gebildet hatte. Ich hatte die Flüssigkeit etwas alkalisch gemacht und sehr verdünnt.

Das Salz wurde mit Essigsäure neutralisirt und durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. Es gab folgende Zahlen:

Salz	=	0,214
Oxyd	=	0,100.

Diess giebt 46,7 p.C. Bleioxyd. Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

Salz	=	0,414
Gebundene Säure	=	0,220
Kohlensäure	=	0,349.

In 100 Th.			At.	Ber.		
C	=	43,7	C_{24}	C	=	43,20
H	=	5,1	H_{34}	H	=	5,02
O	=	51,2	O_{22}	O	=	51,78
		100,0				100,00.

So erzeugt also das Kali im Ueberschusse bei der Reaction auf die pektische Säure eine neue, von der pektischen Säure ganz verschiedene Säure, weil, während die letztere kaum löslich ist, die andere dagegen zerfliesst, einen sehr sauren Geschmack besitzt und mit dem Kali, Natron, Ammoniak und

Digitized by Google

dem Kalk in Wasser sehr lösliche Salze bildet, welche nicht zu krystallisiren scheinen. Ich schlage vor, dieser neuen Säure den Namen *metapektische Säure* zu geben.

Das metapektischsaure Kali wurde mehrere Monate mit einem geringen Ueberschusse von Kali zusammen gelassen. Hierauf wurde es mit Essigsäure gesättigt, sodann durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt; der Niederschlag gab ein Salz, welches folgende Zusammensetzung zeigte:

Salz	=	0,549
Oxyd	=	0,334.

Diess giebt 60 p.C. Bleioxyd. Dieses Salz, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, gab eine sehr starke Säure, welche die Eigenschaften der metapektischen Säure zeigte. Verdünnte Säuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, haben die Eigenschaft, die pektische Säure in metapektische umzuwandeln. Ich liess 2 Stunden lang pektische Säure mit verdünnter Schwefelsäure kochen. Ich hielt mit dem Kochen erst dann an, als alle pektische Säure aufgelöst war. Ich sättigte mit kohlensaurem Baryt und schied die metapektische Säure von dem löslichen Salze ab, welches sie mit dem Baryt gebildet hatte. Ich behandelte nachher diese Säure mit salpetersaurem Bleioxyd und analysirte dieses Salz.

Salz	=	0,323
Gebundene Säure	=	0,191
Wasser	=	0,090
Kohlensäure	=	0,301.

In 100 Th.			At.	Ber.		
C	=	43,5	C_{24}	C	=	43,20
H	=	5,2	H_{34}	H	=	5,02
O	=	51,3	O_{22}	O	=	51,78
		100,0				100,00.

Die Menge der Substanz, mit welcher diese Analyse angestellt wurde, war zu gering; aber, wie man sieht, zeigt sie noch an, dass noch metapektische Säure mit Bleioxyd verbunden ist.

Das Pektin wandelt sich unter dem Einflusse der Säuren gleichfalls in metapektische Säure um.

Die reine metapektische Säure ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, sie zerfliesst selbst. Sie ist löslich in Alko-

Digitized by Google

hol, besitzt einen ganz sauren Geschmack und bildet mit Kali, Natron, Ammoniak und Kalk lösliche Salze. Diese Salze krystallisiren nicht. Die metapektische Säure ist nicht flüchtig. Sie nähert sich, wie man sieht, hinsichtlich einiger ihrer Eigenschaften der Aepfelsäure. Ich muss selbst gestehen, dass ich einige Zeit diese Säure für nichts Anderes als Aepfelsäure gehalten habe, von der einige Eigenschaften durch fremdartige Substanzen maskirt wären. Aber eine aufmerksamere Untersuchung liess mich diese Meinung nicht lange beibehalten.

Dessenungeachtet erkennt man, wenn man den Ursprung der metapektischen Säure erwägt, welche hinsichtlich ihrer sauren Beschaffenheit in keiner Hinsicht den starken Säuren nachsteht, welche uns verschiedene Früchte geben, dass das Pektin unter dem Einflusse langsamer Reactionen und indem es eine Reihe intermediärer Zustände durchläuft, die ich sorgfältig zu bestimmen gesucht habe, eine ganz wohl charakterisirte Säure gegeben hat. Ich weiss, dass man in der organischen Chemie viele Beispiele von neutralen Körpern anführen könnte, welche kräftige Säuren geben; ich glaube aber, dass im Allgemeinen die Agentien, die ihre Bildung bewirken, nicht den Charakter derer haben, welche bei den vegetabilischen Modificationen den Haupteinfluss äussern. Meiner Meinung nach nähern sich die angegebenen Veränderungen eher denen, welche man in der Vegetation bemerkt.

Bis jetzt habe ich, wie man sieht, mich darauf beschränkt, die Sättigungscapacitäten der verschiedenen Säuren, von denen ich gesprochen habe, zu geben, ohne genau die Zahlen anzugeben, auf die sie führen müssen. Ich glaubte, dass es mir leichter sein würde, begreiflich zu machen, in welcher Hinsicht die Sättigungscapacitäten modificirt würden und welche Zahlen man dafür annehmen müsse, wenn ich die Resultate im Ganzen darböte. Bei Vergleichung der Sättigungscapacitäten und der Zusammensetzung der bereits erwähnten Bleisalze könnte man vielleicht glauben, dass diese verschiedenen Salze durch die Verbindung einer und derselben Säure entständen, welche durch Aufnahme verschiedener Mengen von Basen saure Salze von verschiedenen Sättigungsgraden bildete. Diese Meinung zeigt sich unhaltbar, wenn man erwägt, dass die verschiedenen Salze, bei ihrer Zersetzung durch Schwefel-

Digitized by Google

wasserstoff oder Kohlensäure, Säuren geben, welche verschiedene Eigenschaften besitzen, denn die eine ist in Wasser löslich und gleicht dem Gummi, die andere ist unlöslich, nämlich die pektische Säure, und die dritte ist sehr löslich und sehr sauer, nämlich die metapektische Säure.

Wir haben jetzt aus verschiedenen Beispielen ersehen, dass dieselbe Säure unter gewissen Einflüssen ihre Sättigungscapacität verändern und alsdann neue Eigenschaften annehmen kann. Die Säuren, von denen in dieser Abhandlung die Rede war, befinden sich genau in demselben Falle.

Ich stelle durch folgende Formel die Zusammensetzung des Pektins dar: $C_{24}H_{34}O_{22} + H_2O$. Wenn sich das Pektin mit den Basen verbindet, so verliert es 1 At. Wasser, welches alsdann durch 1 At. Basis ersetzt wird. So würde das Pektinbleioxyd $C_{24}H_{34}O_{22} + PbO$ zur Formel haben. Ein solches Salz würde 24,6 Bleioxyd enthalten. Wir sahen aus den vorhergehenden Sättigungscapacitäten, dass, wenn das Pektin zu einem stabilen Zustande gelangt ist, das heisst, wenn es lange Zeit in Wasser gelassen wurde, es ein Bleisalz bildete, welches sich der angegebenen Zusammensetzung sehr nähert. Wir haben aber auch gesehen, dass, ehe es zu diesem Puncte gelangt, es transitorische Zustände durchlief, die durch die Sättigungscapacitäten der Bleisalze angezeigt wurden, welche 15, hierauf 16 p.C. Bleioxyd enthielten.

Ich habe hierauf gezeigt, dass das Pektin sich unter dem Einflusse der Alkalien in pektische Säure umwandle. Ich stelle die pektische Säure durch die Formel $C_{24}H_{34}O_{22} + 2H_2O$ dar.

Das pektischsaure Bleioxyd wird durch folgende Formel dargestellt: $C_{24}H_{34}O_{22} + 2PbO$.

Dieses Salz müsste nach der Formel 39,6 Bleioxyd enthalten. Man sieht, dass diese Zahl sich der von mir aufgefundenen nähert. Will man die Sättigungscapacität der pektischen Säure aufsuchen, so stellen sich, wie alle Chemiker wissen, grosse Schwierigkeiten entgegen. Sie hängen von der Natur der Säure ab. Die Salze, welche man bei der Behandlung des neutralen pektischsauren Ammoniaks durch essigsaures Bleioxyd erhält, stellen nicht immer die theoretische Zusammensetzung dar. Aber die Resultate nähern sich so ziemlich der von mir

Digitized by Google

angegebenen Zahl, so dass man keine andere Zusammensetzung annehmen kann.

So würde also die pektische Säure eine doppelt-basische Säure sein, d. h. eine solche, welche die Eigenschaft besässe, 2 At. Basis aufzunehmen, um neutrale Salze zu bilden. Bekanntlich hat Liebig in seiner Abhandlung über die organischen Säuren die Bemerkung gemacht, dass mehrere Säuren doppelt-basische sind. Die pektische Säure gehört dazu.

Ich habe auch bereits erwähnt, dass die pektische Säure unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Kali sich in eine Reihe in Wasser löslicher Salze umwandle. Ich habe Sättigungscapacitäten angegeben, welche beweisen, dass, wenn die pektische Säure dergestalt modificirt wurde, dass sie nicht mehr in Wasser unlöslich ist, sie intermediäre Zustände durchläuft und endlich ein Salz giebt, dessen Formel $C_{24}H_{44}O_{22} + 5PbO$ ist.

Ein solches Salz würde 62 p.C. Bleioxyd enthalten. Diese Zahl kommt, wie man sieht, der von mir aufgefundenen sehr nahe.

Bekanntlich hat Thaulow in seiner Abhandlung über die Zuckersäure gezeigt, dass eine organische Säure 5 At. Basis aufnehmen könne, um ein neutrales Salz zu bilden.

Man begreift leicht, dass es mir ganz unmöglich war, mit Genauigkeit die Sättigungscapacitäten der Säuren zu bestimmen, von denen ich gesprochen habe. Ich muss selbst sagen, dass der Zweck, den ich mir bei dieser Abhandlung vorgesetzt habe, darin besteht, zu zeigen, dass es gewisse Uebergangssäuren giebt, welche sich oft in Wasser und immer bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Basis verändern und deren Atomgewicht man nur annähernd *) bestimmen kann.

---

*) Aus den verschiedenen von mir angeführten Analysen erhellt, dass das Pektin, die pektische Säure und die metapektische Säure 5,0 bis 5,2 p.C. Wasserstoff enthalten. In der That habe ich fast immer diese Menge erhalten. Ich muss jedoch erwähnen, dass ich oft Salze gefunden habe, welche 4,4 Wasserstoff enthielten. Ich will hier Analysen des pektischsauren und des metapektischsauren Bleioxyds anführen.

Metapektischsaures Bleioxyd	= 0,975
Gebundene Säure	= 0,273
Wasser	= 0,111
Kohlensäure	= 0,419.

Digitized by Google

So kann man daher die Reihe, von der ich in dieser Abhandlung gesprochen habe, durch folgende Tabelle darstellen:

$C_{24}H_{34}O_{22} + H_2O$ = Pektin, $C_{24}H_{34}O_{22} + PbO$ = Pektinbleioxyd.

$C_{24}H_{34}O_{22} + 2H_2O$ = pektische Säure, $C_{24}H_{34}O_{22} + 2PbO$ = pektischsaures Bleioxyd.

. . . .

. . . .

$C_{24}H_{34}O_{22} + 5H_2O$ = metapektische Säure, $C_{24}H_{34}O_{22}$ + $5PbO$ = metapektischsaures Bleioxyd.

Man sieht, dass ich in dieser Tabelle 2 Stellen leer gelassen habe, an denen sich 2 Säuren befinden sollten, von denen die eine die Eigenschaft besitzt, 3 At. Basis, die andere 4 At. Basis aufzunehmen. Die von mir zuvor angeführten Sättigungscapacitäten beweisen, dass die Säuren existiren. Es ist mir aber bis jetzt unmöglich gewesen, zwischen diesen Säuren und der letzteren verschiedene Charaktere aufzufinden, welche mir gestatten, sie von einander zu unterscheiden.

Ich will hier eine Bemerkung machen, welche mit allen in der Chemie bekannten Thatsachen übereinstimmt, dass näm-

---

In 100 Th.:

C	=	42,4	Dieses Salz war durch Fällen der metapektischen Säure durch basisch-essigsaures Bleioxyd erhalten worden.
H	=	4,5	
O	=	53,1	
		100,0	

Analyse eines pektischsauren Bleioxyds, welches durch Fällen einer Pektinauflösung vermittelst basisch-essigsauren Bleioxyds bereitet worden war.

			In 100 Th.			
Pektischsaures Bleioxyd	=	0,9455	C	=	43,4	
Gebundene Säure	=	0,3560	H	=	4,4	
Wasser	=	0,1420	O	=	52,0	
Kohlensäure	=	0,5420			100,0.	

Man wird sich auch erinnern, dass Regnault in seiner Abhandlung über die pektische Säure gewöhnlich 4,4 p.C. Wasserstoff in den pektischsauren Salzen gefunden hat. Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{24}H_{30}O_{22}$.

Ich glaube nicht, dass die aufgefundenen verschiedenen Wasserstoffmengen von Irrthümern in den Analysen herrühren. Ich führe diese Thatsachen an, ohne sie zu erklären; vielleicht finde ich später Gelegenheit, sie zu entwickeln.

lich die Umwandlungen des Pektins in pektische Säure und in metapektische Säure mit grosser Leichtigkeit erfolgt, wenn die Körper sich im Entstehungsmomente befinden. So brachte ich oft das Pektin mit einem Ueberschusse von Kali zusammen. Das Pektinsalz, welches sich gebildet hatte, wandelte sich bei gewöhnlicher Temperatur in metapektischsaures Salz um, denn die sauer gemachte Flüssigkeit liess keine pektische Säure mehr niederfallen. Ich habe vorher geäussert, dass, wenn man die gewöhnliche pektische Säure in metapektische Säure umwandeln will, man zuweilen das Kochen mehrere Stunden fortsezzen müsse.

Diess sind ungefähr die Phänomene, welche ich beim Pektin und bei der pektischen Säure beobachtet habe. Ich habe in dieser Abhandlung die Modificationen angegeben, welche dieselben durch die chemischen Agentien erleiden können. Es bleibt mir jetzt übrig, diese Erfahrungen gewissermassen auf die Pflanzenphysiologie anzuwenden. Untersuchungen aber wie diese sind lang und oft unfruchtbar; denn es findet noch ein grosser Unterschied statt zwischen den Umwandlungen, welche wir in unsern Laboratorien ausführen, und denen, welche jedes Jahr während des Actes der Vegetation unter unsern Augen vorgehen.

Wenn man vermittelst eines Mikroskops oder einer Loupe den Schnitt einer grünen Frucht, z. B. einer Johannisbeere, betrachtet, so bemerkt man leicht, dass der fleischige Theil aus einer unendlichen Mengen kleiner Zellen mit ziemlich dicken Wänden besteht, welche von einer grünen äussern Substanz von ziemlich bedeutender Consistenz umgeben sind.

Beobachtet man die Frucht, je nach dem Maasse, dass die Reife vorschreitet, so sieht man, dass die Anordnung der Zellen sich von Tage zu Tage verändert. Sie hatten anfangs dicke und fast undurchsichtige Wände, sie werden nachher sehr aufgebläht und durchsichtig und endlich zerspringen die Wände der Zellen, welche alsdann sehr dünn sind, oder dehnen sich wenigstens genugsam aus, so dass sie die in ihnen enthaltene Flüssigkeit ausfliessen lassen.

Diese Flüssigkeit, welche äusserst sauer ist, befindet sich mit der äussern Substanz in Berührung und äussert eine ganz eigenthümliche Wirkung auf sie. Letztere wird allmählig unter

Digitized by Google

dem Einflusse der Säure zerstört und wandelt sich vielleicht in Zucker und in eine andere, in Wasser lösliche schleimige Substanz um, welche nichts Anderes als Pektin ist.

Daher existirt das Pektin in den grünen Früchten nur in sehr geringer Menge. Es bildet sich erst zur Zeit der Reife. Diese Thatsache habe ich oft wahrgenommen. Da ich aber glaube, dass man bei Anwendung der Chemie auf die Pflanzenphysiologie so viel als möglich die Erfahrung mit der Beobachtung verbinden, d. h. die beobachteten natürlichen Phänomene auf directem Wege wieder hervorbringen muss, so suchte ich auch das Pektin aus grünen Früchten, die es nicht enthielten, herzustellen.

Ich zerrieb grüne Johannisbeeren mehrere Stunden lang mit destillirtem Wasser, wobei ich mit dem Wasser so lange wechselte, bis es nicht mehr sauer war. Ich erhielt nach einer gewissen Zeit eine Masse ohne Geschmack und saure Reaction. Ich kochte sie mit destillirtem Wasser, wobei sie nichts Lösliches zurückliess.

Ich säuerte alsdann die Flüssigkeit entweder mit Weinsteinsäure, Aepfelsäure oder Schwefelsäure. Die Flüssigkeit wurde, nachdem sie eine gewisse Zeit gekocht hatte, sehr klebrig. Es hatten sich sehr beträchtliche Massen von Pektin gebildet. Ich betrachte diess als ein ziemlich leichtes Verfahren, um vollkommen reines Pektin zu erhalten.

Auf diese Weise scheint mir daher dieser Versuch ganz schlagend zu sein. Er beweist, dass sich das Pektin in den Früchten unter dem Einflusse der Säuren bildet, welche in den Zellen enthalten sind, die erst zur Zeit der Reife die Säure austreten lassen. Wenn man in der That eine vollkommen reife Frucht mit einiger Aufmerksamkeit betrachtet, so bemerkt man, dass alle Zellen durchsichtig, ausgedehnt und durchdringlich sind.

Die Erzeugung des Pektins unter dem Einflusse der Säuren erklärt auch eine allgemein bekannte Erscheinung, welche nur in einem gewissen Augenblicke erfolgt und welche man durch den Ausdruck bezeichnet, dass man sagt, die Frucht reife. In der That sind in diesem Zeitpuncte die Zellen durchsichtig und durchdringlich geworden, und die in ihnen enthaltene Säure hat auf die intermediäre Substanz reagirt, um sie in Pektin umzuwandeln.

Digitized by Google

Die so eben aufgestellten Thatsachen erklären auch auf eine befriedigende Weise die Veränderung, welche eine Frucht durch das Kochen erleidet. Die Wärme dehnt offenbar die Zellen der Frucht aus und zersprengt sie sogar. Die Säure kann alsdann, indem sie auf die intermediäre Substanz reagirt, Pektin erzeugen, welches durch seinen süssen Geschmack die saure Beschaffenheit der Frucht zum Theil maskirt. Es ist wahrscheinlich, dass sich in diesem Falle eine geringe Menge Zukker bildet. Diess ist aber ein Punct, den ich in dieser Abhandlung unbeachtet lassen will, da er bei der Frage über das Reifen der Früchte zu unwichtig ist. Ich will ihn dann erst behandeln, wenn ich zahlreiche Erfahrungen und völlig bewiesene Thatsachen habe sammeln können.

Es existirt daher in den Früchten eine fleischige, in Wasser unlösliche Substanz, welche sich unter dem Einflusse der Säuren sehr schnell in Pektin umwandeln kann. Diese unlösliche Substanz ist nicht Pflanzenfaser, denn bekanntlich giebt die Pflanzenfaser unter denselben Umständen nichts Aehnliches, und wenn man den fleischigen Theil der Früchte mit einer verdünnten Säure kocht, so erzeugt sich anfangs eine grosse Menge Pektin. Aber die Bildung des Pektins hört bald auf und man kann durchaus nicht das ganze Fleisch der Früchte in eine in Wasser lösliche Substanz umwandeln.

Wenn man die fleischige Substanz der Früchte blos in Wasser kochen lässt, so findet man im Wasser wieder eine geringe Menge Pektin. Ich glaube aber nicht, dass sich das Pektin in diesem Falle bildet, sondern dass das siedende Wasser nur dasjenige auflöst, welches, in den Zellen zurückgehalten, der mechanischen Wirkung des Reibeisens entging.

Ich habe der unlöslichen Substanz, welche sich in dem Fleische der Früchte befindet und die sich unter dem Einflusse der Säuren in Pektin umwandelt, keinen Namen gegeben. Man begreift in der That leicht, dass es mir ganz unmöglich war, von der Pflanzenfaser einen Körper abzuscheiden, der, wie sie, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und der nur erst, wenn er sich verändert hat, sich auflöst. Es könnte später sich ergeben, dass diese unlösliche Substanz nichts Anderes als mit einer gewissen Menge Kalk verbundenes Pektin wäre,

Digitized by Google

denn wenn man Pektin durch eine Säure gebildet hat, so findet man immer viel Kalk aufgelöst.

Ich habe vorher von der Umwandlung gesprochen, welche das Pektin unter dem Einflusse der kräftigen Agentien, wie Alkalien und Säuren, erleidet.

Ich will hier eine Thatsache angeben, welche einigermaassen die von mir vorher angeführten Versuche bestätigt hat und die mir sehr interessant schien. Sie gehört in der That zu den Phänomenen, welche von der Pflanzenorganisation abhängen, und sie beweist, dass wir noch weit davon entfernt sind, die Agentien zu kennen, welche die organischen Substanzen in der Vegetation modificiren.

Ich hatte oft gesehen, dass eine durchsichtige und flüssige Pektinauflösung von freien Stücken zu Gallerte gerann. Diese Umwandlung erfolgte gewöhnlich, wenn das Pektin nicht sehr rein war und wenn es eine gewisse Menge von der stickstoffhaltigen Substanz enthielt, welche man in allen Früchten antrifft und die man Pflanzeneiweiss nennt.

Ich glaubte, dass diese Modification von der Wirkung der stickstoffhaltigen Substanz auf das Pektin herrühren könnte, und dass diese Erscheinung vielleicht einige Analogie mit denen habe, welche Liebig in seinen schönen Untersuchungen über die Wirkung des Emulsins auf das Amygdalin bemerkt hat.

Ich brachte alsdann eine durchsichtige und flüssige Pektinauflösung mit Pflanzeneiweiss zusammen, welches durch Alkohol aus dem Safte der Früchte oder der Mohrrüben erhalten worden war. Ich bemerkte, dass oft nach einigen Minuten Zusammensein, und immer nach einigen Stunden, die Masse klebrig wurde und sich bald in eine gallertartige und consistente Substanz umwandelte, welche, einige Stunden ruhig hingestellt, sich sehr zusammenzog. Man konnte sie alsdann auf ein Filter bringen und auspressen. Sie war in Wasser unlöslich, in Alkalien löslich geworden. Es war pektische Säure.

So erleidet also unter dem Einflusse einer bis jetzt unbekannten Kraft, die jedoch die Gährung, das Faulen, die Bildung von Bittermandelöl und noch vieler anderer Substanzen bewirkt, das Pektin eine isomerische Veränderung und wandelt sich in pektische Säure um.

Diese Thatsache erklärt gewisse Phänomene, welche bei

Digitized by Google

dem Safte der Früchte beobachtet worden sind, und kann von den Pflanzengallerten Rechenschaft geben.

Nach dem, was ich kurz vorher gesagt habe, ist es einleuchtend, dass eine Gallerte durch die Umwandlung des Pektins in pektische Säure unter dem Einflusse von Pflanzeneiweiss, welches in den Früchten existirt, erzeugt wird. Wenn man lange Zeit einen Fruchtsaft kocht, so kann er, wie allgemein bekannt ist, oft nicht mehr Gallerte geben, weil allzu langes Kochen die Substanz, welche die Gallerte bilden soll, zerstört oder zum Gerinnen bringt. Es scheint jedoch, dass auch das geronnene Pflanzeneiweiss auf das Pektin wirken und es in pektische Säure umwandeln kann und dass es diese Eigenschaft nur nach längerem Kochen verliert.

Eine Gallerte kann auch beim Erhitzen verschwinden, weil man die eigenthümliche Disposition der pektischen Säure zerstört, welche ihr die Eigenschaft giebt, eine grosse Masse Wasser in den festen Zustand zu versetzen, indem die Hitze sie zusammenzieht, und weil, wenn man allzu lange kocht, die pektische Säure unter dem Einflusse der Aepfelsäure der Früchte in metapektische Säure, welche in Wasser löslich ist, umgewandelt werden kann.

Wenn man das Pektin unter dem Einflusse des Pflanzeneiweisses in pektische Säure sich verwandeln sieht, welche schon saure Reactionen zeigt, so glaubte ich, dass gewisse Säuren, welche man in den Pflanzen antrifft, unter ähnlichen Umständen entstehen könnten.

Diese Frage wird in einer andern Abhandlung behandelt werden.

II.

Ueber die Zuckerrunkelrübe.

Von

HEINRICH BRACONNOT.

(Ann. de chim. et de phys. Dec. 1839. p. 428.)

Es würde ohne Zweifel von Nutzen sein, ein genaues und leichtes Verfahren kennen zu lernen, um den wirklichen Zukkergehalt der Runkelrübe zu bestimmen. Jedoch bietet dieser Gegenstand Schwierigkeiten dar, die bis jetzt von den Chemi-

Digitized by Google

kern eben so wenig, als von den Fabricanten überwunden worden sind. Zwei Gelehrte von anerkanntem Scharfsinne, Pelouze und Péligot, sind der Meinung, dass der Alkohol den Wurzeln nur krystallisirbaren Zucker entzieht. Und doch bleibt bei den vollkommensten Verfahrungsarten der Fabricanten ungefähr $\frac{1}{4}$ der körnigen Masse als unkrystallisirbarer Sirup zurück. Da de Dombasle sich überzeugt hatte, dass fast diese ganze letztere Substanz in den Runkelrüben existirt, und die Ansicht verwarf, dass die daraus gezogene Flüssigkeit nur eine Auflösung von krystallisirbarem Zucker sei, so bat er mich, Untersuchungen über die schlesische Runkelrübe anzustellen und die Grundlage einer von Péligot der Academie überreichten Arbeit zu bestätigen *). Nur mit Misstrauen in mich selbst leistete ich der Aufforderung des gelehrten Agronomen Folge; denn, um seine Wünsche zu befriedigen, musste eine genaue und detaillirte Analyse der Runkelrübe angestellt werden, die zu unternehmen ich mir nicht genug Talent zutraute. Wenn ich mich daran gemacht habe, so geschah es in der Hoffnung, einige neue Thatsachen in Bezug auf diese Wurzel beifügen zu können und zugleich den Ursprung einer gallertartigen Substanz zu untersuchen, welche bei der Fabrication des Runkelrübenzuckers durch Maceration erhalten wurde, die ich mit dem Bassorin verglichen und deren Eigenschaften **) ich angegeben habe. Ich war aber, im Vorbeigehen gesagt, weit davon entfernt, die wirkliche Zusammensetzung dieser Substanz zu kennen, und würde noch jetzt damit unbekannt sein, ungeachtet der Dienste, welche mir die Analyse leistete, wenn nicht die Synthese mich gelehrt hätte, sie nach Belieben zu erzeugen, wie man sogleich sehen wird. Um aber de Dombasle's Wunsche zu entsprechen, will ich kürzlich das von Péligot vorgeschlagene Verfahren angeben und nachher insbesondere die Producte, welche es liefert, untersuchen. Dieses Verfahren besteht darin, dass man eine bestimmte Menge in kleine Stückchen zerschnittener Wurzeln gehörig trocknet und dieselben wägt.

---

*) *Recherches sur l'Analyse et la Composition de la Betterave à sucre. Paris 1839.*

**) *Journ. de Chimie medicale, avril 1839.*

Digitized by Google

Man erhält so die Menge von Wasser und festen Substanzen, welche darin enthalten sind. Die letzteren werden gepulvert und mehrere Male mit siedendem Alkohol von 0,83 spec. Gew. behandelt. Der Gewichtsunterschied zwischen dem gehörig getrockneten unlöslichen Rückstande und der trocknen Runkelrübe giebt die Menge des darin enthaltenen Zuckers an. Endlich wird derselbe Rückstand, auf den der siedende Alkohol keine Wirkung äusserte, durch siedendes Wasser ausgezogen, wodurch er in 2 Theile getheilt wird, einen in dieser Flüssigkeit löslichen, welchen Péligot mit dem Eiweissstoffe vergleicht, und einen andern unlöslichen, welchen er für Pflanzenfaser hält. Diese Analyse, auf die schlesische Runkelrübe angewendet, gab mir als Resultat folgende Substanzen, so wie sie von Péligot bestimmt wurden:

Feste trockne Substanzen	15,8	Zucker	10,6
Wasser	84,2	Eiweissstoff	2,1
	100,0	Pflanzenfaser	3,1
			15,8.

Ich will die 3 Hauptproducte, welche aus dieser Analyse hervorgehen, nach einander untersuchen.

Zucker.

Aus vorhergehender Analyse scheint hervorzugehen, dass 100 Theile schlesischer Runkelrübe 10,6 Zucker enthalten. Aber diese Menge ist offenbar zu gross, denn die von mir erhaltene krystallinische Masse war bräunlich, und obgleich die Zuckerkrystalle darin deutlich und reichlich waren, so wurden sie doch von einer braunen, nicht krystallisirbaren zuckerartigen Substanz umgeben, die, auch abgesehen von den in der Runkelrübe enthaltenen zerfliessenden Salzen, die Eigenschaft besitzt, Feuchtigkeit aus der Luft an sich zu ziehen. Auch erweicht sich diese Wurzel, wenn sie in dünne Scheiben zerschnitten und getrocknet ist, schnell, und man darf keine Zeit verlieren, wenn man sie pulvern will. Alkohol von 0,83 spec. Gew., mit diesem Pulver zum Sieden gebracht, gab mir eine Flüssigkeit von einer bräunlich-gelben Farbe, welche beim Erkalten trübe wird und anfangs eine sirupartige Flüssigkeit oder eine Art Sirup, nachher einige kleine Zuckerkrystalle zurückliess. Ich glaubte mir eine hinreichende Menge dieser sirupartigen Flüs-

Digitized by Google

sigkeit verschaffen zu müssen, welche in Alkohol weniger löslich ist als der krystallisirbare Zucker, um sie einer besonderen Untersuchung zu unterwerfen. Nach dem Trocknen gleicht sie einem Gummi und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Dem Feuer ausgesetzt, lässt sie nach dem Verbrennen nur Spuren eines alkalischen Rückstandes zurück. Beim Auflösen in Wasser wird die Flüssigkeit durch Kalkwasser und Barytwasser gefällt. Essigsaures und basisch-essigsaures Bleioxyd bilden darin auch Niederschläge und die überstehende Flüssigkeit wird grösstentheils entfärbt. Dieselbe sirupartige Flüssigkeit löst sich endlich bei der Behandlung mit kaltem Alkohol von 33° B. ganz auf, aber mit lauem Alkohol von 39° theilt sie sich in 2 Theile, einen in dieser Flüssigkeit löslichen und einen, welcher seiner Wirkung widersteht. Der erstere, von gelblicher Farbe, bestand zum Theil aus krystallisirbarem Zucker und aus einer nicht krystallisirbaren zuckerartigen Substanz, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Der andere Theil, auf den lauer Alkohol keine Wirkung mehr zu haben schien, war nicht krystallisirbar, besass eine braune Farbe und hatte das Aussehen einer gummiartigen Substanz. So oft er aber auch mit concentrirtem lauem Alkohol behandelt wurde, hatte er noch einen zuckerartigen Geschmack. Diese bräunliche oder, wenn man will, diese schleimig-zuckerartige Substanz schien eine Verbindung von nicht krystallisirbarem Zucker mit irgend einer schleimigen Substanz zu sein. Da ich sah, dass beide durch Alkohol nicht gehörig geschieden werden konnten, so nahm ich meine Zuflucht zum Barytwasser, welches, wie ich erwähnt habe, in der wässrigen Auflösung dieses schleimig-zuckerartigen Körpers einen Niederschlag bildet. Der Niederschlag, gesammelt, gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, gab mir in der That einen bräunlichen, wenig schmackhaften, in siedendem Alkohol unlöslichen Schleim, welcher aus seiner Auflösung in Wasser durch Kalkwasser, Barytwasser und durch die Bleisalze gefällt wurde. Diese schleimige Substanz gab bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

Von der zuckerhaltigen Flüssigkeit, welche von dem durch Barytwasser gebildeten Niederschlage abgeschieden worden war, konnte ich nur einige kleine Zuckerkrystalle abscheiden. Es

Digitized by Google

fragt sich, ob man diese schleimig-zuckerartige Substanz a eine besondere Art von Zucker betrachten kann, oder ob sie nicht vielmehr das Resultat der innigen Vereinigung des Zukkers mit einer analogen schleimigen Substanz z. B. derjenigen ist, welche gewöhnlich die Aepfelsäure begleitet, welche auch in dem Runkelrübensafte existirt. Ich bin ziemlich geneigt, dieser letzteren Annahme beizutreten, denn es ist gewiss, dass die von mir erhaltene schleimige Substanz für sich allein in siedendem Alkohol unlöslich ist und dass sie sich nur vermittelst des Zuckers darin auflösen kann, so dass beim Erkalten sich die Auflösung trübt, indem sie eine nicht krystallisirbare schleimig-zuckerartige Substanz absetzt, die in kaltem Alkohol weit weniger löslich ist als der gewöhnliche Zucker. Dessenungeachtet möchte ich nicht behaupten, dass die Runkelrübe nicht auch unkrystallisirbaren Zucker enthält.

Dieser Unterschied in der Löslichkeit scheint der Grund zu sein, warum dünne Runkelrübenscheiben bei der Behandlung mit Alkohol von 0,85 p.C. bei einer Temperatur von 30° Pelouze eine weisse krystallinische Masse gaben, welche alle Charaktere eines schönen Zuckers zeigte *). Es würde mir schwer werden, die respectiven Mengen der schleimig-zuckerartigen Substanz und des krystallisirbaren Zuckers, welche der siedende Alkohol aus der Runkelrübe zieht, genau zu schäzzen. Indessen, ich sage es nochmals, scheint mir das Verhältniss des letzteren von einigen Chemikern übertrieben worden zu sein, und in dieser Hinsicht theile ich die Meinung von de Dombasle.

Eiweissstoff.

Die Substanz, welche man erhält, wenn man die getrocknete und zuvor mit siedendem Wasser ausgezogene Runkelrübe behandelt, und die ich nach Péligot mit dem Namen Eiweissstoff bezeichne, weicht so beträchtlich von der letzteren Substanz ab, dass offenbar dieser Chemiker sie keinem Versuche unterworfen hat, um den ihr gegebenen Namen zu rechtfertigen. Indessen ist es Thatsache, dass der Eiweissstoff, vorzüg-

*) *Ann. de chim. et de phys. T. XLVII. p. 411.*

Digitized by Google

lich nach der Behandlung mit siedendem Alkohol, in siedendem Wasser unlöslich ist, während die Substanz, welche ich nach Péligot's Verfahren erhalten habe, in kaltem Wasser löslich ist. Uebrigens besitzt diese Substanz, welche in dem ausgepressten Runkelrübensafte nicht existirt, folgende Eigenschaften.

Sie ist gelb, durchsichtig, zerbrechlich, neutral, an der Luft unveränderlich, besitzt einen faden Geschmack und hat Aehnlichkeit mit dem Gummi. Bei der Destillation giebt sie, wie die nicht sehr stickstoffhaltigen Substanzen, ein saures Product, welches das Lakmuspapier stark röthet, und hinterlässt eine Kohle, welche ein wenig Kali zurückhält. Ihre Auflösung in Wasser ist dick, schleimig, etwas leimend. Der Galläpfelaufguss erzeugt darin einen weissen undurchsichtigen Niederschlag, welcher, mit ein wenig Wasser gewaschen und nachher getrocknet, durchsichtig ist wie das Gummi. Beim Befeuchten wird sie wieder weiss und undurchsichtig und kann sich in einer hinreichenden Menge kalten Wassers oder in ein wenig warmem Wasser ganz auflösen. Alsdann aber erzeugt sich der weisse undurchsichtige Niederschlag beim Erkalten der Flüssigkeit wieder.

Die von mir untersuchte schleimige Substanz wird aus ihrer Auflösung in Wasser durch die Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalze, so wie durch das schwefelsaure Eisenoxyd ganz gefällt. Säuren, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze erzeugen darin keine Veränderung. Eine der merkwürdigsten Eigenschaften derselben schleimigen Auflösung besteht in der Art, wie sie sich gegen die geringsten Spuren von Kalk, Baryt und Strontian verhält, mit denen sie voluminöse Massen von Gallerte erzeugt. Eine Auflösung von 2 Centigrammen dieser Substanz in 4 Grammen oder ihrem 200fachen Gewicht Wasser wurde in eine an dem einen Ende verschlossene Glasröhre gebracht und 10 Tropfen Kalkwasser zugesetzt. Dieses Gemenge, nach 24 Stunden untersucht, hatte seine ganze Durchsichtigkeit behalten und schien keine Veränderung erlitten zu haben. Indessen hatte es ganz seine Flüssigkeit verloren und war nur noch eine einzige Masse von salziger Gallerte, welche beim Umkehren der Röhre nicht aus derselben herauslief.

Wenn man, statt eine Auflösung der mit ein wenig Kalkwas-

Digitized by Google

ser gemengten schleimigen Substanz gerinnen zu lassen, das letztere im Ueberschusse zusetzt, so bildet sich sogleich ein weisser flockiger Niederschlag, welcher Aehnlichkeit mit Stärkekleister hat und dergestalt unlöslich ist, dass man auf diese Weise einen Theil dieser schleimigen Substanz, welcher in mehr als seinem 2000fachen Gewicht Wasser aufgelöst ist, merklich machen kann. Bringt man endlich in die concentrirte Auflösung derselben Substanz Kali, so gerinnt das Gemenge zu einer Gallerte, welche beim Wiederauflösen in Wasser mit Chlorwasserstoffsäure eine voluminöse, durchsichtige und farblose Masse von pektischer Säure giebt. Hieraus folgt, dass die in Wasser lösliche schleimige Substanz Aehnlichkeit mit der hat, welche ich in den Früchten, in der Eichenrinde und in der anderer Bäume aufgefunden und die ich mit dem Namen Pektin *) bezeichnet habe. Die durchsichtigen und undurchsichtigen Gallerten, welche durch die Verbindung dieser letzteren Substanz mit einer grösseren oder geringeren Menge Kalk entstehen, sind nicht allein in siedendem Wasser löslich, sondern widerstehen auch allen Agentien, die ich anwenden konnte, um die Grundstoffe unverändert zu isoliren, aus denen sie bestehen. Sie zeigten mir übrigens dieselben Eigenschaften wie die gallertartige Substanz, welche sich bei der Fabrication des Runkelrübenzuckers durch Maceriren bildet und die daher nur pektischsaurer Kalk ist. Ich hatte diese Substanz mit dem Bassorin verglichen. In der That bin ich zu der Annahme geneigt, dass das letztere, eben so wie das Cerassin, nur das Resultat der innigen Verbindung des Pektins oder einer analogen löslichen Substanz mit geringen Spuren von Kalk ist.

Ich habe gesagt, dass die in Wasser lösliche schleimige Substanz dem Pektin ähnlich ist. Indessen ist es Thatsache, dass das letztere im Zustande der Reinheit durch Galläpfelaufguss nicht getrübt wird, während die schleimige Substanz der Runkelrübe einen Niederschlag mit demselben Reagens erzeugt. Man könnte also annehmen, dass sie zum Wenigsten eine etwas stickstoffhaltige Substanz zurückhält. Um diese abzuscheiden, verfuhr ich auf folgende Weise. Zu der Auflösung die-

---

*) *Ann. de chim. et de phys. T. XLVII. u. L.*

Digitized by Google

ses Pektins setzte ich eine hinreichende Menge Kali zu, um es zum Gerinnen zu bringen, und nachdem ich diese Gallerte in Wasser wieder aufgelöst hatte, setzte ich Chlorwasserstoffsäure etwas im Ueberschusse zu, welche ein reichliches und farbloses Coagulum von pektischer Säure bildete, welches ich durch das Filter von einer gelblichen Flüssigkeit abschied. Diese Flüssigkeit, mit ein wenig Kali gesättigt, wurde durch Abdampfen auf ein kleines Volumen reducirt. Alkohol, mit Vorsicht in diese Flüssigkeit gegossen, fällte zuerst eine Substanz, welche durch Galläpfelaufguss nicht getrübt wurde und die Eigenschaften des Gummi's hatte. Als aber zu derselben Flüssigkeit eine grössere Menge Alkohol zugesetzt wurde, schied ich davon eine Substanz ab, welche nach dem Trocknen etwas bräunlich, brüchig, halbdurchsichtig, an der Luft unveränderlich, in Wasser löslich war. Diese Substanz, der Destillation unterworfen, gab ein Product, welches das geröthete Lakmuspapier bläuete. Sie wurde übrigens durch Galläpfelaufguss gefällt. Es scheint mir daher hinreichend bewiesen, dass die von Péligot in seinen Analysen der Runkelrübe mit dem Namen Eiweissstoff bezeichnete Substanz fast ganz aus Pektin besteht, das noch ein wenig Gummi und eine in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanz zurückhält. Ich habe gesagt, dass das Pektin in dem ausgepressten Runkelrübensafte nicht existirt. Es konnte daher nur aus dem Rückstande dieser Wurzel herrühren. Um mich mit grösserer Bestimmtheit davon zu überzeugen, wusch ich diesen gehörig ausgepressten Rückstand zu verschiedenen Malen mit reinem Wasser, bis zum Verschwinden des süssen Geschmackes. Als ich ihn darauf mit Wasser zum Sieden gebracht hatte, entstand eine Flüssigkeit, welche durch Leinwand geseiht, langsam durch ein Papierfilter ging. Die Flüssigkeit, durch Abdampfen bis zur Sirupsdicke verdichtet, wurde mit Alkohol gemengt, welcher ein wenig Zucker und Salpeter aufnahm und das Pektin fällte, welches alle Eigenschaften desjenigen hatte, von dem ich so eben gesprochen.

Der Runkelrübenrückstand, auf diese Weise durch kochendes Wasser von dem Pektin, welches er enthielt, befreit und mit Wasser, das mit Kali versetzt war, zum Sieden gebracht, gab nicht merklich pektische Säure; woraus sich ergeben würde, dass diese letztere in der Runkelrübe nicht existirt. Und doch

Digitized by Google

giebt der Rückstand derselben beim Digeriren mit ammoniakhaltigem Wasser eine Flüssigkeit, welche zu durchsichtiger Gallerte durch die Mineralsäuren gerinnt.

Nachdem der Runkelrübenrückstand mit kalihaltigem siedendem Wasser behandelt worden ist, stellt er noch nicht reine Holzfaser dar. Die kleinen Zellen, aus denen er grossentheils besteht, haben bei der Untersuchung unter dem Mikroskope noch nicht ganz ihre Gestalt verloren. Setzt man ihn aber einige Zeit einer gelinden Temperatur mit Wasser aus, so erhält man eine klebrige dicke, etwas saure Flüssigkeit, welche essigsaures Kali und eine beträchtliche Menge Gummi enthält, während die Zellen, von Neuem unter dem Mikroskope untersucht, wie geschmolzen erscheinen und nur noch sehr dünne Faden zeigen, welche holzige Verzweigungen oder Rippen an den Wänden dieser Zellen bildeten. Die Röhren scheinen keine Veränderung erlitten zu haben, woraus sich ergiebt, dass diese Gefässe eine sehr grosse Dichtigkeit haben.

Obgleich der Runkelrübenrückstand mit viel kaltem Wasser gewaschen wurde, so zeigte doch das Waschwasser, als es bei ruhigem Hinstellen sich geklärt hatte und der Kalkwasserprobe unterworfen worden war, nicht merklich die Anwesenheit des Pektins an, und doch ist letzteres in Wasser leicht löslich. Diese Substanz scheint daher in dem Runkelrübenrückstande in einem Zustande zu existiren, der etwas verschieden von dem ist, worin man sie mit siedendem Wasser erhält, vielleicht wie etwa die animalischen Häute, welche an kaltes Wasser nichts abtreten und sich durch siedendes Wasser in Gallerte verwandeln, wofern man nicht etwa annehmen will, dass das Pektin, welches ohne Zweifel die Bestimmung hat, die Wände von den Zellen der Runkelrübe zu überziehen, sich darin in schwacher Vereinigung mit einer andern, wenig bekannten schleimigen Substanz befindet, so wie mit oxalsaurem und phosphorsaurem Kalke, welche Salze sich gewöhnlich da wiederfinden, wo es darauf ankommt, den Organismus zu stützen oder ihm Consistenz zu geben.

Pflanzenfaser.

Der Rückstand, den Péligot bei seinen Analysen der verschiedenen Varietäten der Runkelrübe mit dem Namen Pflan-

Digitized by Google

zenfaser bezeichnet, ist ein complicirter schwärzlicher Körper, der sich schwer zwischen den Fingern zerquetschen lässt. Er enthält wirklich die Pflanzenfaser, aber auch den ganzen in der Runkelrübe enthaltenen Eiweissstoff, den man diesem Rückstande wenigstens zum Theil entziehen kann, indem man ihn mit kali- oder ammoniakhaltigem Wasser digerirt. Hieraus folgt, dass einer der Vortheile bei dem Verfahren des Trocknens, um den Zucker durch das Waschen der Runkelrübe auszuziehen, darin liegt, eine Flüssigkeit zu liefern, welche keinen Eiweissstoff mehr enthält und die folglich zur Klärung nur eine sehr geringe Menge Kalk erfordert, welche hinreichend ist, das Pektin, einen Theil der gummiartigen Substanz und einige andere Substanzen zu fällen, welche die Krystallisation des Zuckers verhindern können. Bei dem Verfahren des Hrn. de Dombasle, nach welchem frische Scheiben von Runkelrübe in siedendem Wasser macerirt werden, schien mir die entstehende zuckerhaltige Flüssigkeit etwas mehr gummiartige Substanz zurückzuhalten als der ausgepresste Saft; aber sie gab mir fast keinen Eiweissstoff. Indessen ist es Thatsache, dass der Runkelrübensaft, welcher eine grosse Menge davon enthält, keine Neigung zeigt, in der Wärme zu gerinnen. Ich will die Ursache dieser Anomalie bald erklären.

Aus dem Vorhergehenden sieht man, dass die Untersuchungen Péligot's über die Runkelrübe viel zu wünschen übrig lassen, aber, wie dieser gelehrte Chemiker bei seiner Bekanntmachung selbst bemerkt, so hat er vorzüglich dabei im Auge gehabt, sie den Fabricanten nützlich zu machen.

Untersuchung des Runkelrübensaftes.

Bis jetzt scheint man nicht sehr bestimmte Vorstellungen von der wirklichen chemischen Zusammensetzung des ausgepressten Saftes dieser Wurzel gehabt zu haben. Auch hat man sich von dem merkwürdigen Unterschiede keine Rechenschaft geben können, welcher zwischen dem Eiweissstoffe der meisten Pflanzen und dem besteht, welchen der Runkelrübensaft enthält. Wenn man den letzteren zum Sieden bringt, selbst wenn man ihn durch Abdampfen concentrirt, so gerinnt er nicht wie die andern eiweisshaltigen Pflanzensäfte, was hauptsächlich daher rührt, dass die letzteren gewöhnlich Kalksalze enthalten,

Digitized by Google

während der Runkelrübensaft mir keine Spur davon gegeben hat. Hieraus scheint hervorzugehen, dass die hauptsächlichste Eigenschaft, in der Wärme zu gerinnen, welche man dem Eiweissstoffe beilegt, nur von der Anwesenheit der Kalksalze herrührt. In der That, wenn man in den Runkelrübensaft eine geringe Menge eines Kalksalzes bringt, wie z. B. Chlorcalcium, essigsauren Kalk oder selbst gepulverten schwefelsauren Kalk, und das Gemenge der Wärme aussetzt, so wird der ganze Eiweissstoff sogleich auf gewöhnliche Weise in grossen farbigen Flocken niederfallen und es wird eine eben so durchsichtige und weniger gefärbte Flüssigkeit als der durch den Kalk gereinigte Saft entstehen. Diese Flüssigkeit, gehörig abgedampft und in einen Trockenofen gebracht, gerinnt zu einer beträchtlichen Masse krystallisirten Zuckers, der sehr wenig Sirup zurückhält. Hiernach lässt sich hoffen, dass der gepulverte schwefelsaure Kalk mit Nutzen den gebrannten Kalk bei der Reinigung des Saftes ersetzen könne, wobei man die zersetzende Wirkung des letzteren auf den Zucker nicht zu fürchten haben würde. Ich überlasse es den Fabricanten, dieses neue Mittel anzuwenden, und es scheint mir ihrer ganzen Aufmerksamkeit völlig werth zu sein. Auch muss ich noch erwähnen, dass, nachdem ich dem durch den schwefelsauren Kalk gereinigten Runkelrübensafte einen geringen Ueberschuss von Kali oder Kalk zugesetzt hatte, um die geringe Menge freier Säure zu sättigen, ich nicht bemerkte, dass dieser Zusatz nothwendig sei, um eine reichlichere Krystallisation des Zuckers zu bewirken.

Die allzu geringe Menge der in dem Runkelrübensafte enthaltenen freien Säure ist noch eine Ursache, welche das Gerinnen des Eiweissstoffes durch die Wärme verhindert. Giesst man irgend eine Säure in den Saft, z. B. Essigsäure, so wird er dadurch nicht getrübt, und nur äusserst langsam fällt der sehr zertheilte Eiweissstoff nieder. Er scheidet sich aber sogleich in grossen Flocken aus einer durchsichtigen und zum Theil entfärbten Flüssigkeit ab, sobald das Gemenge der Wärme ausgesetzt wird. Diese durchsichtige Flüssigkeit, eingedampft und getrocknet, giebt eine so reichliche und weniger gefärbte Masse krystallisirten Zuckers als die, welche man durch Hülfe siedenden Alkohols erhalten kann. Der auf diese Weise durch

Essigsäure in Verbindung mit Wärme erhaltene Eiweissstoff der Runkelrübe besitzt eine graue Farbe. Nach dem Trocknen ist er schwarz. Im feuchten Zustande, wenn diese Substanz mit Wasser verdünnt wird, giebt sie eine gleichartige halbdurchsichtige Flüssigkeit, die sich weder beim Stehen noch in der Wärme klärt und welche eine Auflösung zu sein scheint, obgleich in Wirklichkeit der Eiweissstoff nur in Suspension darin ist. Das Kalkwasser, das Barytwasser, das essigsaure Bleioxyd, das essigsaure Kupferoxyd und die meisten andern metallischen Auflösungen scheiden sogleich allen in dieser Flüssigkeit enthaltenen Eiweissstoff ab. Eben so verhält es sich mit den Säuren und den Kalksalzen, besonders in der Wärme. Das mit Kali versetzte Wasser löst den Eiweissstoff der Runkelrübe auf. Diese Auflösung wird durch die Säuren gefällt, selbst die Essigsäure und die Phosphorsäure nicht ausgenommen. Sie wird aber nicht durch kohlensaures Ammoniak getrübt. Dieselbe Substanz löst sich auch in Ammoniak auf, woraus sie durch Kalkwasser, durch die Kalksalze und durch andere Reagentien gefällt wird, welche dieselbe Substanz fällen, sobald sie im Wasser in Suspension ist.

Der Eiweissstoff der Runkelrübe gab mir bei der Behandlung mit siedendem Alkohol ein Fett von gelblich-weisser Farbe, welches bei einer nochmaligen Behandlung mit einer geringen Menge derselben siedenden Flüssigkeit sich darin auflöste und beim Erkalten eine dem Wachse analoge weisse körnige Substanz absetzte. Der überstehende Alkohol gab nach dem Verdampfen eine gelbliche, nicht krystallisirbare fette Säure, die sich leicht in Alkohol und in kali- und ammoniakhaltigem Wasser auflöst.

Der Eiweissstoff der Runkelrübe, auf diese Weise durch Alkohol von den fetten Substanzen, die er zurückhält, befreit, gab mir nach dem Verbrennen eine gelbliche Asche, welche ganz aus kohlensaurem Kalk und aus eisenhaltigem phosphorsaurem Kalk bestand. Ich kenne aber den Zustand nicht, worin sich diese Substanzen oder ihre Elemente in dem Eiweissstoffe der Runkelrübe befinden. Ich habe angegeben, dass der Saft dieser Wurzel kein Kalksalz enthält. Zwar wollte Payen darin sauren äpfelsauren Kalk gefunden haben; es ist aber ganz einleuchtend, dass dieser letztere darin nicht existiren kann,

Digitized by Google

denn schon seit langer Zeit habe ich erkannt, dass der grösste Theil des in diesem Safte enthaltenen Kali's mit Oxalsäure gesättigt ist, wovon man sich überzeugen kann, wenn man Chlorcalcium zusetzt. Es bildet sich ein Niederschlag, der zum grossen Theile aus oxalsaurem Kalk und einer geringen Menge von eisenhaltigem phosphorsaurem Kalk besteht. Dieser Niederschlag, mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali erhitzt, gab eine Flüssigkeit, welche, mit Salpetersäure gesättigt und mit salpetersaurem Bleioxyd gemischt, einen Niederschlag erzeugte, welcher nur durch Schwefelwasserstoff zersetzt zu werden braucht, um eine aus Nadeln bestehende Masse von Oxalsäure zu geben. Es ist daher hinreichend bewiesen, dass der Saft der Runkelrübe kein Kalksalz enthält, er könnte aber ein andres Erdsalz enthalten. Wirklich bemerkte ich, als ich den Rückstand des Auszuges vom Abdampfen des Runkelrübensaftes, nachdem er zuvor mit siedendem Alkohol ausgezogen worden war, mit warmem Wasser behandelte, dass sich von der Flüssigkeit ein weisses unlösliches Pulver abschied. Dieses Pulver widersteht der Wirkung des Feuers und löst sich in den Säuren ohne Aufbrausen auf, woraus es ohne Veränderung durch die Alkalien gefällt wurde. Ich glaubte einen Augenblick, dass diese Substanz der ähnlich wäre, welche Payen in seiner Analyse der Runkelrübe mit dem Namen *nicht hinreichend bestimmte, unorganische alkalische Substanz* bezeichnet hat. Aber eine genauere Untersuchung dieses weissen Pulvers zeigte mir, dass es nichts andres ist als basisch-phosphorsaure Magnesia. Wirklich schmilzt es vor dem Löthrohre zu einem weissen Email. Mit salpetersaurem Kobaltoxyd erhitzt, nimmt es eine rothe Farbe an, und endlich entzieht ihm das Kali den grössten Theil seiner Phosphorsäure und lässt Magnesia zurück.

Uebrigens erhält man, wenn man Runkelrübensaft, der von seinem Eiweissstoffe befreit ist, abdampft und den Rückstand glüht, obgleich mit Schwierigkeit, eine gelbliche Asche, welche durch das Waschen kohlensaures Kali giebt, das ein wenig Phosphorsäure, Chlorcalcium und schwefelsaures Kali zurückhält, und es bleibt als unlöslicher Rückstand nur basisch-phosphorsaure Magnesia zurück.

Man kann übrigens leicht die Anwesenheit der phosphorsauren Magnesia in dem vorher durch Essigsäure gereinigten Runkelrü-

Digitized by Google

bensafte bemerklich machen. Man braucht blos etwas kohlensaures Ammoniak zuzugiessen, so ist nach Verlauf einiger Stunden das Gefäss, welches das Gemenge enthält, mit kleinen sandigen, durchsichtigen Krystallen von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia belegt.

Die sehr geringe Menge von Fasersubstanz, welche in der Runkelrübe enthalten ist, enthielt oxalsauren Kalk und gab mir nach der Einäscherung eine beträchtliche Menge von phosphorsaurem Kalk, von kohlensaurem Kalk, und blos ein wenig Magnesia.

Aus den von mir über die schlesische Runkelrübe angestellten Untersuchungen geht hervor, dass diese Wurzel enthält:

1) krystallisirbaren Zucker,
2) nicht krystallisirbaren Zucker, (?)
3) Eiweissstoff,
4) Pektin,
5) schleimige Substanz,
6) Pflanzenfaser,
7) phosphorsaure Magnesia,
8) oxalsaures Kali,
9) äpfelsaures Kali,
10) phosphorsauren Kalk,
11) oxalsauren Kalk,
12) fettige Substanz von Talgconsistenz,
13) wachsähnliche Substanz,
14) Chlorkalium,
15) schwefelsaures Kali,
16) salpetersaures Kali,
17) Eisenoxyd,
18) in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanz,
19) eine unbekannte, riechende und scharfe Substanz,
20) unbestimmtes Ammoniaksalz in geringer Menge,
21) pektische Säure. (?)

Digitized by Google

III.

Ueber den Zustand und die Menge des in dem Zuckerrohrsafte enthaltenen Zuckers.

(Journ. de pharm. Mai 1840. p. 248.)

Auszug aus Colin's Sendschreiben über diesen Gegenstand an die Redacteure des *Journ. d. pharm.*

Péligot hat bis 20 p.C. krystallisirbaren Zucker in dem Zuckerrohre gefunden. Seitdem haben Robiquet und Guibourt erinnert, dass Avequin schon vor einigen Jahren zu derselben Zahl gelangt ist. Plagne hat die Erfahrung gemacht, dass der Saft des Zuckerrohres ihm sowohl an der Küste von Coromandel als an andern Orten mehr als 20 p.C. krystallisirbaren Zucker gegeben hat, dass ferner die Melasse Folge einer schlechten Fabrication sei und dass man den Saft des Zuckerrohres nur schnell und bei einer Temperatur abzudampfen brauche, welche nicht den Siedepunct übersteigt, um allen darin enthaltenen Zucker in krystallinischem Zustande daraus zu erhalten. Daher war seit dem Jahre 1827 die Frage über den reichen Gehalt des Zuckerrohres entschieden. Der Saft dieser Pflanze enthält 20 p.C. krystallisirbaren Zucker, während nach Pelouze's Bericht der Saft der zuckerreichsten Runkelrüben sich nur auf 9 p.C. beläuft.

Folgendes ist der Hauptinhalt von Plagne's Arbeit.

Ueber die Zusammensetzung des Zuckerrohrsaftes nach Beobachtungen, die im Jahre 1826 auf Martinique angestellt wurden, von Plagne.

Neue Untersuchungen über das Zuckerrohr haben Péligot auf den Schluss geleitet, dass der Saft dieser Pflanze keine fertig gebildete Melasse enthält, dass aller darin existirende Zukker sich in krystallisirbarem Zustande darin befindet und dass seine Menge 18—20 p.C. beträgt.

Ich kenne die Einzelheiten von Péligot's Arbeit nicht. Ich nehme mir aber dessenungeachtet die Freiheit, zu erinnern, dass ich im Jahre 1826 von dem Minister des Seewesens mit einer Mission nach den Antillen beauftragt worden war, um besonders die Fabrication des Zuckers in diesen Colonein zu

Digitized by Google

studiren und zu verbessern. Nach meiner Rückkehr nach Frankreich im Nov. 1827 überreichte ich den folgenden 22. Dec. meinen Bericht, welcher aus 5 Abhandlungen bestand.

Der Minister des Seewesens ernannte damals eine Commission, um meine Arbeit zu untersuchen. In dem Theile derselben, welcher betitelt ist: *Analyse des Zuckerrohrsaftes*, hatte ich auf eine directe und genaue Weise festgestellt, dass 4 Kilogr. Zuckerrohr 832 Gr. (über 20 p.C.) strohgelben Zukker gäben, der weit trockner sei als die gewöhnlichen Cassonaden von Martinique. Dieses vor 14 Jahren erhaltene Resultat steht in einem solchen Verhältnisse zu dem jenes Chemikers, welcher der Verfasser der letzten Arbeit ist, dass ich glaube, hier den Hauptinhalt meiner Abhandlung geben zu müssen, damit man sie beurtheilen und einem Jeden die ihm gebührende Gerechtigkeit widerfahren lassen könne.

Die Versuche durch die gewöhnlichen Reagentien auf den rohen Zuckersaft, so wie auf den gekochten und filtrirten, boten nichts Merkwürdiges dar.

Die directe Analyse wurde mit 4 Kilogr. auf folgende Weise vorgenommen:

1) Sieden der Flüssigkeit in einem zur Bestimmung der Kohlensäure geeigneten Apparate; erhaltene Menge: 5 Cubikcentimeter, welche nicht von einer beginnenden Gährung herrühren können. Der Saft floss von der Mühle in die Retorte und Alles war in Bereitschaft gesetzt, um ihn sogleich zu erhitzen. Ferner Abscheidung eines grossen Theiles von Eiweissstoff und Cerin.

2) Sättigen durch Kalk. Von Neuem Abscheidung des Eiweissstoffes und des Cerins, welche mit dem grössten Theile Kalk verbunden waren.

3) Schnelle Abdampfung (bei freiem Dampfe auf einer grossen Oberfläche) des filtrirten und mit Beinschwarz behandelten Saftes, der bis zu der Dichtigkeit des Siedepunctes von 126° eingekocht wurde.

4) Der etwas gelbliche Sirup wurde nach schnellem Erkalten mit Alkohol von 81,4 C. behandelt. Fällung einer ziemlich grossen Menge weisser Zuckerkrystalle und einer weissen flockigen Substanz. Die Anwendung einer gelinden Wärme erleichterte blos die Auflösung des Zuckers.

Digitized by Google

5) Schnelle Abdampfung (grosse Oberflächen, freier Dampf) der weingeistigen Auflösung bis zum erforderlichen Grade. Da die Temperatur nicht sehr hoch war, so zeigte die Flüssigkeit Krystalle in solcher Menge, dass der Zucker schon auf der Abdampfschale gerann. Er wurde in einen gläsernen Trichter gebracht, abtröpfeln gelassen und mit Alkohol von 814 C. gewaschen.

6) Mengung und Umkochung des Sirups und des zum Waschen gebrauchten Alkohols, wie vorher, nachdem das Filtriren über Beinschwarz vorgenommen worden war. Zweite Krystallisation. Abtröpfeln und Waschen mit Alkohol. Der Sirup dieser zweiten Krystallisation, mit dem zum Waschen gebrauchten Alkohol gemengt und abgedampft, gab eine dritte Krystallisation. Alsdann wog die noch übrig bleibende Menge von Flüssigkeit, die etwas gefärbt war, kaum 50 Gr., welche bei der Behandlung mit ein wenig basischem essigsaurem Bleioxyd mir später 14 Gr. Zucker gaben.

Der ganze Zuckerertrag von 4 Kilogr. Zuckerrohrsaft betrug 832 Gr. ganz trocknen Zucker von heller gelber Farbe.

In meiner Abhandlung ist beim rohen Zuckersafte unter der Benennung von Niederschlag No. 3 eine weisse Substanz angeführt, welche beim Zutritte der Luft braun wird, weich ist, leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und schwierig trocknet. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Wasser, nicht stickstoffhaltig, verbrennt, ohne sich zu blähen, mit einem dem Cichorienextracte ähnlichen Geruche. Die Quecksilberoxydulsalze und die Bleisalze fällen sie aus der wässrigen Auflösung. Das Quecksilberchlorid giebt keine Wirkung damit, und Alkohol und Aether scheiden sie mit ihren ursprünglichen Eigenschaften ab.

Ich habe mich durch directe Versuche überzeugt, dass unter dem Einflusse dieser Substanz der Zucker des Zuckerrohrsaftes sich in eine andere Substanz umwandelt, welche die Mitte zwischen der Stärke und dem Kleber zu halten scheint und die sich schnell in ziemlich grosser Menge in den Siropen bildet, um ihnen eine fette klebrige, Faden ziehende Consistenz zu geben, welche den noch darin vorkommenden Zucker hindert, sich zu festen Krystallen zu vereinigen. Diess ist in dem Grade der Fall, dass Zuckerrohrsaft, 48 Stunden nachdem er mit Kalk gereinigt worden war, gleichsam eine gallertartige

Digitized by Google

Masse bildete, woraus der Alkohol, welcher sich schwierig damit vermischte, eine beträchtliche Menge dieser Substanz fällte.

Diese Substanz wird durch Schütteln in Fäden gefällt. Sie vereinigt sich zu einer Masse, welche beim Waschen mit Alkohol anfangs von weicher Consistenz, von einem matten Weiss, perlmutterartig, häutig und klebrig wie der Kleber ist, leicht trocknet, ihr perlmutterartiges Aussehen verliert und alsdann einem Stück trocknen Bäckerteiges gleicht, dessen Ecken gleichsam hornartig sind.

Frisch oder vor längerer Zeit bereitet, löst sie sich in kaltem oder siedendem Wasser nur in sehr geringer Menge auf. Getrocknet in Wasser gebracht, schwillt sie auf, nimmt ihre Durchsichtigkeit wieder an und bildet keinen Leim. Die Salpetersäure verwandelt sie gänzlich in Oxalsäure.

Die Wirkung verdünnter Schwefelsäure konnte sie nicht in zuckerhaltige Substanz umwandeln. Das Jod und seine Auflösungen haben keine Wirkung darauf. Sie scheint nicht stickstoffhaltig zu sein, indem die Producte der Erhitzung keine Spur von Ammoniak gaben. Sie scheint der Substanz analog zu sein, welche Vauquelin in dem Zuckerrohrsafte, den er der Analyse unterwarf, beobachtete. Man findet sie auch in grosser Menge auf dem Boden der Gährungsbottiche des Sirups bei der Rumbereitung in den Colonien abgesetzt.

Ich glaube ausserdem bewiesen zu haben, dass das Beinschwarz ausser seiner entfärbenden Eigenschaft noch die besitzt, die ganze in dem rohen Zuckersafte enthaltene Substanz No. 3 zu fällen. Es wird aber gewöhnlich nicht in hinreichend grosser Menge gebraucht, um diesen Zweck zu erreichen. Ein Theil muss übrigens sogleich nach dem Reinigen damit zusammengebracht werden, was man in den Colonien selten thut. Mit dem Alkohol würde es besser als mit dem Beinschwarz gelingen, die in Rede stehende Substanz zu fällen, wenn seine Anwendung bei Operationen dieser Art möglich wäre.

Diese Thatsachen erhalten bei der Zuckerbereitung eine hohe Wichtigkeit. Ich glaube, dass ich nicht nöthig habe, noch einige andere von geringerem Interesse anzuführen. Wie dem auch sei, so ist es doch bestimmt wahr, dass ich aus dem Zukkerrohrsafte schon im Jahre 1826 direct über 20 p.C. guten krystallisirten Zucker erhalten habe und dass die Menge der

Melasse oder des nicht krystallisirbaren Zuckers kaum zu bestimmen war, wie folgende Resultate beweisen:

4 Kilogr. Zuckerrohr gaben:

Wasser	3,133
krystallisirten Zucker	0,832
nicht krystallisirbaren Zucker, trocken angenommen	0,030
Cerin	0,00030
grünes Wachs	0,00106
eigenthümliche organische Substanz	0,00161
trocknen Eiweissstoff	0,00030
je nach der Natur des Bodens und Düngers verschiedene Salze	unbedeutende Mengen.

Nach den wenigen fremdartigen Substanzen, welche der rohe Zuckersaft enthält, kann er als eine einfache Auflösung von fast reinem Zucker betrachtet werden. Es würde hinreichen, eine Abdampfungsmethode anzuwenden, bei welcher das Hauptproduct nicht verändert werden könnte, um den ganzen Zucker unversehrt zu erhalten.

Ich könnte noch hinzufügen, dass in Indien (an der Küste von Coromandel), wo die trocknen Westwinde das Hygrometer bis auf 18—20° herabbringen, mir es möglich gewesen ist, nach der Reinigung mit Erfolg das von Curaudau angegebene Abdampfungsverfahren anzuwenden, welches bekanntlich darin besteht, Leinwand mit der zu concentrirenden Flüssigkeit anzufeuchten und sie der Wirkung eines Stromes warmer und trockner Luft auszusetzen. Nachdem diese Leinwand mehrere Male nach einander getränkt und getrocknet worden ist, bedeckt sie sich mit mehr oder weniger dicken Zuckermassen, welche aufgelöst werden, indem man die Leinwand in gereinigten warmen Zuckersaft eintaucht, wodurch dieser einen ziemlich hohen Grad von Concentration erlangt.

Digitized by Google

IV.

Ueber die Zusammensetzung der Milch des Kuhbaumes (Palo de Vaca).

Von

R. F. MARCHAND.

Die Milch des Kuhbaumes, *Palo de Vaca* oder *Palo de Leche*, welche nur selten nach Europa kommt, ist durch Boussingault und Mariano de Rivero in Amerika selbst untersucht worden, welche dieselbe aus den Bäumen der Berge bei Periquito sammelten, welches nordwestlich von Maracay, im Osten von Caraccas, liegt. Die beiden Gelehrten gaben folgende Beschreibung von der Milch, welche ich hier mittheile, da sie nicht sehr bekannt geworden ist. Ein Auszug eines Schreibens des Hrn. Boussingault vom Jahre 1823, aus welchem ich nachstehende Notiz entnehme, befindet sich in den *Ann. de chim. et de phys. T. XXIII. p. 219.*

„Die vegetabilische Milch, heisst es darin, besitzt dieselben physikalischen Eigenschaften wie die Kuhmilch, mit dem „Unterschiede, dass sie schleimiger ist; auch ihren Geschmack „besitzt sie; was indessen die chemischen Eigenschaften be„trifft, so sind sie wesentlich von denen der animalischen Milch „verschieden. Mit Wasser lässt sie sich in jedem Verhältnisse „mischen und wird, auf diese Weise verdünnt, durch Kochen „nicht coagulirt. Auch lassen sie die Säuren nicht gerinnen „wie die Kuhmilch. Ammoniak fällt sie nicht, macht sie viel„mehr flüssiger. Diess beweist die Abwesenheit von Kaut„schuk, denn wir haben gefunden, dass dieser Stoff in der al„lergeringsten Menge dadurch aus den Säften niedergeschlagen „wird und dass das getrocknete Präcipitat die Eigenschaften „des *Gummi elasticum* besitzt.

„Alkohol coagulirt die Milch eigentlich nicht, sondern macht „den Saft nur leichter filtrirbar. Im frischen Zustande wird „Lakmus davon geröthet. Ihr Kochpunct liegt bei 729 Mm. B. „bei 100° C.

„Der Einwirkung der Wärme unterworfen, zeigt sie zuerst „dieselben Erscheinungen wie die Kuhmilch; auf der Oberfläche „sondert sich ein Häutchen ab, welches das Entweichen des „Wasserdampfes hindert Entfernt man das Häutchen und dampft

Digitized by Google

„die Milch bei gelinder Wärme ab, so erhält man einen Rück„stand, welcher dem *Frangipane* ähnlich ist; setzt man das Er„hitzen fort, so bilden sich ölige Tropfen, die sich vermehren, „je mehr Wasser verdampft. Endlich bildet sich eine flüssige „ölige Substanz, in welcher eine fibröse Masse schwimmt, wel„che zusammentrocknet und zusammenschrumpft, je mehr die „Temperatur des Oeles zunimmt. Endlich stösst sie einen Ge„ruch aus, welcher sehr an gebratenes Fleisch erinnert. Durch „die Einwirkung der Hitze trennt man die vegetabilische Milch „in 2 Theile, einen schmelzbaren, welcher zu den Fetten ge„hört, und einen fibrösen, welcher animalischer Natur ist. Treibt „man die Erhitzung nicht zu weit, so dass die schmelzbare „Substanz nicht siedet, so kann man sie unverändert erhalten; „sie bietet dann folgende Eigenschaften dar:

„Sie ist gelblich-weiss, durchscheinend, fest und wider„steht dem Eindrucke des Fingers. Bei 40° C. beginnt sie zu „schmelzen und ist vollständig zerflossen bei 60°. Sie ist unlös„lich in Wasser, wird indessen von ätherischen Oelen leicht „aufgelöst; sie verbindet sich mit fetten Oelen und bildet damit „förmliche Cerate. Alkohol von 40° löst sie vollkommen in der „Siedehitze auf und lässt sie beim Erkalten wieder herausfal„len. Mit kaustischem Kali ist sie verseifbar; mit Ammoniak „gekocht, bildet sie eine seifenartige Emulsion. Heisse Salpe„tersäure löst sie unter Entwickelung von salpetriger Säure auf „und bildet Oxalsäure.

„Diese Substanz schien uns sehr viel Aehnlichkeit mit dem „gereinigten Bienenwachs zu haben; man kann sie auch wie „dieses benutzen, denn wir haben Lichter daraus verfertigt.

„Die fibröse Substanz haben wir uns verschafft, indem wir „die Milch verdampften, das geschmolzene Wachs abgossen und „den Rückstand mit einem ätherischen Oele auswuschen, um „eine jede Spur des Wachses zu entfernen. Der Rückstand „wurde ausgepresst und lange Zeit mit Wasser gekocht, um das „ätherische Oel zu verflüchtigen. Dessenungeachtet konnte der „Geruch desselben nicht völlig entfernt werden. Auf diese „Weise dargestellt, ist die fibröse Substanz braun und ohne „Zweifel ein wenig verändert durch die hohe Temperatur des „geschmolzenen Wachses; geschmacklos; auf glühendes Eisen „geworfen, krümmt sie sich, bläht sich auf, schmilzt und ver-

Digitized by Google

„kohlt, mit dem Geruche nach gebratenem Fleisch. Mit ver-
„dünnter Salpetersäure behandelt, entwickelt sich ein Gas, wel-
„ches nicht Stickstoffoxyd ist. Die Substanz verwandelt sich
„dabei in eine gelbe fettige Masse, wie das Muskelfleisch, wenn
„man daraus Stickstoff nach Berthollet's Verfahren darstellt.

„Alkohol löst die fibröse Substanz nicht auf; wir haben
„daher diesen angewendet, um sie unverändert zu erhalten. Be-
„handelt man das Extract der Milch wiederholt mit Weingeist
„und filtrirt diesen heiss ab, so erhält man zuletzt die Substanz
„in Gestalt weisser biegsamer Fasern; sie löst sich dann leicht
„in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Sie besitzt, wie man
„sieht, dieselben Eigenschaften wie der thierische Faserstoff.

„Die Gegenwart eines Stoffes, welchen man gewöhnlich
„nur unter den thierischen Secretionen antrifft, in der Pflan-
„zenmilch ist gewiss eine überraschende Thatsache, wel-
„che wir mit mehr Vorsicht mittheilen würden, wenn nicht ei-
„ner unserer berühmtesten Chemiker, Hr. Vauquelin, den
„thierischen Faserstoff schon in dem Milchsafte von *Carica pa-*
„*paya* gefunden hätte *).

„Es ist noch die Flüssigkeit zu untersuchen, welche in
„der Milch des *Palo de Leche* das Wachs und den Faserstoff
„in Suspension erhält. — Auf ein Filter gebracht, geht dieselbe
„sehr schwierig hindurch; fügt man indessen Alkohol hinzu, so
„erhält man ein leichtes Coagulum und die Flüssigkeit geht
„schnell hindurch. Die abfiltrirte Flüssigkeit reagirt sauer; sehr
„eingeengt, setzt sie keine Krystalle ab. Bis zur Sirupsconsi-
„stenz eingedampft und mit starkem Alkohol behandelt, giebt
„sie ein wenig einer zuckerartigen Substanz ab; indessen wird
„die Hauptmasse nicht aufgelöst. Die in Alkohol unlösliche
„Masse hatte einen bittern Geschmack; in Wasser gelöst, wur-
„de sie durch Ammoniak und phosphorsaures Natron nieder-

---

*) Vauquelin und Cadet de Gassicourt *Ann. de chim. T. XLIII. p. 275* und *T. XLIX. p. 250* und *301*. Vauquelin fand in dem Safte dieser Pflanze *Eiweiss* und *Käsestoff* und betrachtet den Milchsaft als eine sehr animalische Substanz *(fortément animalisée)*, welche dem thierischen Blute sehr ähnlich sei. Er hat nur einen Saft untersuchen können, welcher der Gährung unterworfen gewesen war. R. F. Md.

Digitized by Google

Die ganze übrige Menge der Substanz wurde mit absolutem Weingeist einige Tage lang kalt digerirt; dabei färbte sie sich schwach röthlich-braun; der abfiltrirte Alkohol besass gleichfalls diese Farbe in sehr geringem Grade.

Nachdem die Masse mit kaltem Alkohol vollständig erschöpft war, wurde sie auf dem Filter bei 60° getrocknet.

Der kalte alkoholische Auszug wurde im Wasserbade bis auf $\frac{1}{6}$ abdestillirt und sodann an der Luft der Selbstverdünstung überlassen. Er trocknete zu einem durchsichtigen Eiweiss ein, welches an einzelnen Stellen bräunlich gefärbt war. Diese dunkleren Stellen waren etwas hygroskopisch, besassen einen ekelhaft süssen Geschmack, einen sehr penetranten Geruch nach *Buttersäure* und reagirten schwach alkalisch. Kochendes Wasser, welches den Firniss erweichen machte, zog diese fremde Substanz vollständig aus. Aus dem Auszuge wurde durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine flüchtige Säure abgeschieden, welche in dem Geruche eine so ungemein grosse Aehnlichkeit mit der Buttersäure hatte, dass eine jede Person sie sofort für dieselbe erkannte; es konnte sogar durch Destillation der an Natron gebundenen Säure mit Alkohol und Schwefelsäure eine Flüssigkeit erhalten werden, welche mit dem Butteräther die grösste Aehnlichkeit besass. Ich würde durchaus nicht zweifeln, dass diese Säure in der That Buttersäure sei, wenn ich sie an irgend einem andern Orte aufgefunden hätte; so kann ich über die Natur derselben weiter nichts anführen, sondern muss mich begnügen, diejenigen Chemiker besonders darauf aufmerksam zu machen, denen mehr von dieser Substanz zu Gebote stehen möchte. Die Säure war meist an *Magnesia* gebunden und enthielt keinen Stickstoff.

Der firnissartige Rückstand war durch die Behandlung mit kochendem Wasser völlig undurchsichtig geworden, hatte das Ansehen von gebleichtem Schellack erhalten und zeichnete sich durch seinen Atlasglanz aus. Das Harz schmilzt bei 100° und kann bis 150° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Anfangs trägt es den Geruch der flüchtigen Säure noch an sich, der aber durch wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser verschwindet. Es wurde bei 108° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Digitized by Google

0,365 Gr. lieferten 1,054 $\ddot{C}$ und 0,2555 $\dot{H}$ oder
79,84 C 10,82 H.

Berechnet man daraus eine Formel, so findet man $C_{11}H_{18}O_1$, denn

11 C	=	840,785	=	79,84
18 H	=	112,315	=	10,66
1 O	=	100,000	=	9,50
		1053,100	=	100,00.

Diese Formel indessen, welche zwar mit der Analyse sehr genau übereinstimmt, ist mir nicht sehr wahrscheinlich, vielmehr glaube ich, dass das Harz mit einer geringen Menge einer kohlenstoffreichern Substanz verunreinigt gewesen ist, welche einen kleinen Ueberschuss von Kohlenstoff herbeigeführt hat. Ich vermuthe daher, dass das Harz nach der Formel des Alphaharzes des Copaivabalsams zusammengesetzt ist. Diess besteht aus $C_{10}H_{16}O$ oder

10 C	=	764,35	=	79,27
16 H	=	99,84	=	10,35
1 O	=	100,00	=	10,38
		964,19	=	100,00.

Die Substanz, welche mit kaltem Alkohol erschöpft war und eine etwas röthliche Farbe angenommen hatte, wurde nun zuerst mit schwachem siedendem Weingeist ausgezogen. Dieser schied eine zweite harzartige Verbindung daraus ab, welche zu krystallinischen Rinden eintrocknete, erst über 108° schmolz und in der äussern Erscheinung ungefähr dem Euphorbiumharze ähnlich war. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,2655 Gr. gaben 0,802 Gr. $\ddot{C}$ und 0,262 $\dot{H}$ oder
83,52 C 10,96 H.
0,2265 Gr. gaben 0,686 $\ddot{C}$ und 0,223 $\dot{H}$ oder
83,74 C und 10,93 H.

Diess entspricht der Formel $C_{20}H_{32}O_1$; denn diese erfordert:

20 C	1528,70	83,62
32 H	199,67	10,91
1 O	100,00	5,47
	1828,37	100,00.

Die zurückbleibende Masse bestand nun aus den Substanzen, welche Boussingault und Mariano de Rivero als das

Digitized by Google

Wachs und die thierische Substanz bezeichnet hatten. Sie wurde mit absolutem kochendem Weingeist erschöpft, bis nur noch eine röthliche faserstoffähnliche Masse zurückblieb. Der Alkohol ward im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand der Selbstverdunstung überlassen. Es schossen bald körnige, sehr weisse kleine Krystalle an, welche das Wachs des Kuhbaumes darstellen sollten. Im Aeussern hatten dieselben durchaus keine Aehnlichkeit mit irgend einem Wachse, welches ich gesehen hatte. Durch Reiben wurde es ziemlich elektrisch und schmolz erst bei mehr als 110° C. Kaustische Alkalien verseiften es nicht im Geringsten, während die übrigen sogenannten Pflanzenwachse diese Eigenschaften nicht zeigen; so wird namentlich das japanische Blumenwachs vollständig und leicht verseift. Die Producte der trocknen Destillation stimmten auch vielmehr mit denen der Harze überein, als mit denen eines Wachses. Bei diesen ist die Paraffinbildung immer sehr hervortretend, während sie in diesem Falle gar nicht bemerkt werden konnte. Die Zusammensetzung der Verbindung gab den deutlichsten und entscheidendsten Beweis, dass gar kein Grund vorhanden sei, sie als eine Wachsart zu betrachten.

0,158 Gr. gaben 0,493 $\ddot{C}$ und 0,165 $\dot{H}$ oder
86,27 C und 11,60 H.
0,308 Gr. gaben 0,860 $\ddot{C}$ und 0,322 $\dot{H}$ oder
86,19 C und 11,61 H.

Demnach kann man für diese Verbindung die Formel $C_{50}H_{82}O$ aufstellen; diese würde geben:

50 C	3821,75	86,21
82 H	511,66	11,54
1 O	100,00	2,25
	4433,41	100,00.

Der röthliche Rückstand war nun endlich die Substanz, welche gewissermaassen den interessantesten Stoff der Milch ausmachte, da er, nach der Angabe der erwähnten Gelehrten, mehr der animalischen als der vegetabilischen Welt angehören sollte. Sie wurde wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, wobei sie nicht schmolz, sondern nur erweichte. Das wässrige Extract wurde eingedampft; es enthielt Salze, die meistens aus Magnesia und Kalk bestanden, welche an Phosphorsäure, nicht an Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gebunden

Digitized by Google

waren. Ausserdem fand sich ein wenig Essigsäure darin und dieselbe, welche ich oben als Buttersäure bezeichnet hatte.

Beim Trocknen wurde die Substanz dunkel, war unlöslich in Alkohol, in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, erweichte sich mit Aether, quoll darin auf und verhielt sich mit einem Worte genau so wie Kautschuk. Da dieser Stoff von Boussingault und Rivero namentlich geläugnet wird und es eben dieser auch sein musste, den sie als thierischen Faserstoff bezeichnen, so untersuchte ich ihn noch sorgfältiger. Weder durch Kochen mit Kalihydrat, noch durch Schmelzen mit kaustischem Kali konnte mehr als eine Spur von Ammoniak entwickelt werden. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche schmolz die Masse, schäumte auf, stiess den sehr charakteristischen Kautschukgeruch aus und verbrannte mit hellleuchtender, stark russender Flamme. Der Rückstand bestand namentlich in phosphorsaurer Magnesia, welcher ein wenig kohlensaure Magnesia beigemischt war. Auch diese Verbindung unterwarf ich der Analyse.

0,3395 Gr. der aschenfreien Verbindung gaben

1,032 $\ddot{C}$ und 0,337 $\dot{H}$ oder

81,10 C und 11,02 H.

Diese Zusammensetzung entspricht genau der Formel $C_{40}H_{66}O_3$. Diese giebt nämlich:

40 C	3057,40	81,11
66 H	411,82	10,92
3 O	300,00	7,97
	3769,22	100,00.

Ich habe alle Ursache, diese Zusammensetzung nicht für die des unveränderten Kautschuks zu halten. Die Substanz war bei 100° 2 Stunden lang getrocknet worden und hatte nichts mehr an Gewicht abgenommen. Die physikalischen Eigenschaften stimmten sehr mit denen des Kautschuks überein; es zog sich in lange elastische Fäden, blieb an den Körpern haften und würde dem Aeussern nach von Jedem dafür erkannt worden sein; wir können es indessen nur als einen kautschukähnlichen Stoff ansehen.

Da ich nun diesem Stoffe, wenigstens entschieden, nicht die Eigenschaften des thierischen Faserstoffes zuschreiben konnte und die anderen Verbindungen gleichfalls nicht das Geringste da-

Digitized by Google

von zeigten, so suchte ich diese Verbindung unter den anderen Bestandtheilen auf. Keiner entwickelte, mit Kali behandelt, Ammoniak, sondern sie zeigten durchaus die Eigenschaften der Harze. Ich vermuthete anfangs, der Faserstoff möchte wohl während der Gährung zersetzt worden sein, aber auch in dem wässrigen Auszuge des ersten alkoholischen war kein Ammoniak aufzufinden; eben so wenig hatte die durch die Gährung gebildete Kohlensäure eine Spur eines ammoniakalischen Geruches an sich. Ich kann daher nur annehmen, dass die Bezeichnung dieses Stoffes als eines thierischen eine Ungenauigkeit im Ausdrucke ist, welche freilich in die meisten Lehrbücher der Chemie u. s. w. übergegangen ist. Der Geruch des verkohlenden Kautschuks hat einige Aehnlichkeit mit dem des verkohlenden Faserstoffes und Eiweisses; indessen ist diess auch die einzige, welche ich zwischen beiden Stoffen auffinden konnte.

Nach dieser Untersuchung würde die Milch des Kuhbaumes nun bestehen aus:

1) Wasser,

2) gährungsfähigem Zucker,

3) Kalkerde, Magnesia, gebunden an Phosphorsäure, Essigsäure (Spuren) und Buttersäure, (?)

4) Harz $C_{10}H_{16}O_1$,

5) — $C_{20}H_{32}O_1$,

6) — $C_{50}H_{82}O_1$, sogenanntem Wachs,

7) kautschukähnlichem Stoff $C_{40}H_{66}O_3$.

Wir finden also in der Milch des Kuhbaumes nur diejenigen Stoffe, welche die Milchsäfte der Pflanzen überhaupt zeigen, namentlich aber wenig Eiweissstoff und viel kautschukähnliche Substanz. Die Harze gehören alle zu den Verbindungen, welche dem Radical C_5H_8 angehören.

1) Harz $C_{10}H_{16}O = 2(C_5H_8)+O$. Es ist dieselbe Zusammensetzung, welche das Copaivaharz besitzt. (Nach Hess ist diess indessen nach $C_{40}H_{62}O_4$ zusammengesetzt.)

2) Harz $C_{20}H_{32}O_1 = 4(C_5H_8)+O$. Diese Zusammensetzung besitzt nach Martius das Campheröl. In dem Wachse von *Ceroxylon andicola* fand Boussingault ein Harz, welchem er gleichfalls die Formel $C_{20}H_{32}O$ zuschreibt. Es bestand nach seiner Analyse aus *):

*) Journ. Bd. V. S. 360.

Digitized by Google

1.	2.	3.
83,10	83,70	83,3
11,50	11,50	
5,40	4,8	
100,00	100,00.	

Es ist also offenbar dieselbe Substanz, welche sich in diesem Safte befindet. Vielleicht ist Mulder's Anthiarharz auch dasselbe *(Journ. Bd. XV, S. 423)*.

3) Harz $C_{50}H_{82}O = 10(C_5H_8) + H_2O$. Diese Zusammensetzung weicht so sehr von denen ab, welche die Wachsarten besitzen, dass man diesen Stoff durchaus nicht dahin rechnen darf. Seine Entzündlichkeit und sein Brennen mit heller Flamme macht ihn, wie Boussingault meint, wahrscheinlich anwendbar zur Lichtfabrication.

4) Kautschukähnlicher Stoff $C_{40}H_{66}O_3 = 8(C_5H_8) + H_2O + O_2$. Die auffallende Aehnlichkeit, welche diese Verbindung mit dem Kautschuk hat, würde mich veranlassen, zu glauben, dass sie wirklich Kautschuk wäre. Nach Faraday's Untersuchungen indessen enthält derselbe keinen Sauerstoff, und hier fand ich 8 p. C. davon. Ich glaube indessen, dass der Kautschuk in dem Zustande, wie er in den Milchsäften enthalten ist, die Fähigkeit besitzt, sich sowohl mit Wasser als mit Sauerstoff zu verbinden und auf diese Weise eine Verbindung zu erzeugen, welche in ihren Eigenschaften an ihren Ursprung erinnert. Diese Ansicht würde ganz mit den Versuchen von Fourcroy übereinstimmen, nach welchen der Kautschuk sich aus den Milchsäften durch die oxydirende Einwirkung der atmosphärischen Luft niederschlägt. Faraday fand die Zusammensetzung des Kautschuks *):

C 87,2
H 12,8

und leitete daraus die Formel C_4H_7 ab. Diese giebt:

C 87,5
H 12,5
100,0.

Es ist indessen wahrscheinlich, dass die wahre Formel die des Terpentinöles ist, also C_5H_8. Diese giebt:

C 88,46
H 11,54
100,00.

---

*) *Quatr. Journ. of sciences T. XXI. p. 19.*

Digitized by Google

Fernere Untersuchungen müssen über diesen Punct noch mehr Licht verbreiten. Ich muss bedauern, nicht eine grössere Menge der interessanten Substanz besessen zu haben, und hoffe, dass andere Chemiker, welche sich in Besitz grösserer Quantitäten der Milch des *Palo de Leche* zu setzen vermögen, die Lücken ausfüllen werden, welche diese, leider sehr aphoristische Untersuchung hat lassen müssen.

V.

Zersetzung des Acetons durch Kalihydrat und Kalium.

Von

CARL LOEWIG und SALOMON WEIDMANN.

(Mitgetheilt aus Poggend. Ann.)

Das Aceton war in der letzten Zeit der Gegenstand sehr interessanter Untersuchungen. Kane *) hat durch Einwirkung von Säuren aus dem Aceton eine Reihe von Verbindungen dargestellt, aus welcher er folgerte, dass dasselbe als eine dem Weingeist und Holzgeist entsprechende Verbindung angesehen werden müsse. Nach der Analogie mit dem Weingeist ist das Aceton das Hydrat eines eigenthümlichen Aethers, und dieser das Oxyd eines unbekannten Radicals. Die Formel für das Aceton ist nach Kane $(C_6 H_{10}) O + Aq$. Wird das unbekannte Radical Mesityl genannt, so ist also das Aceton Mesityloxydhydrat. Das Mesityloxyd kann erhalten werden durch Vermischen des Acetons mit Schwefelsäure. Dabei ist aber jede Erwärmung zu vermeiden. Wird die Mischung nach einiger Zeit mit Wasser vermischt, so scheidet sich das Mesityloxyd als eine klare Flüssigkeit ab.

Zeise **) hat eine Verbindung dargestellt, welche er Acechlorplatin nennt und welche aus $C_6 H_{10} O + Pt Ch_2$ zusammengesetzt ist. Diese Verbindung besteht demnach aus Mesityloxyd + Chlorplatin, und diese Verbindung unterstützt sehr die von Kane aufgestellte Theorie. Aus Zeise's Untersuchungen

---

*) D. Journ. Bd. XV. S. 129.

**) D. Journ. Bd. XX. S. 193.

Digitized by Google

geht jedoch hervor, dass das Aceton eine sehr leicht zersetzbare Substanz ist. Schon früher hat einer von uns nachgewiesen *), dass Kalium sich ganz anders gegen Aceton verhält als gegen Weingeist und (nach den neueren Untersuchungen) Holzgeist. Es entwickelt sich nämlich dabei kein Wasserstoffgas und eben so wenig entsteht eine dem Aetherkali und Holzätherkali entsprechende Verbindung. Dagegen bilden sich eigenthümliche Oele und ein braun gefärbtes Harz; zugleich wurde bemerkt, dass das Aceton in seinem Verhalten zu Kalium mit Xylit übereinkomme, und daraus geschlossen, dass beide eine gleiche Zusammensetzung haben können. Wir haben nun diesen Gegenstand weiter verfolgt und wollen, ehe wir unsere Ansichten über die Zusammensetzung des Acetons aussprechen, die Versuche mittheilen, welche wir gemeinschaftlich angestellt haben. Um eine möglichst richtige Einsicht über die Einwirkung des Kaliums zu gewinnen, haben wir zuerst die Zersetzungsproducte untersucht, welche durch Einwirkung des Kalihydrats auf Aceton gebildet werden.

Einwirkung des Kalihydrats auf Aceton.

Wird fein geriebenes Kalihydrat mit wasserfreiem Aceton zusammengebracht, so findet eine heftige Einwirkung statt. Die Mischung erwärmt sich stark und nimmt im Anfange eine hellgelbe Farbe an. Bleibt dieselbe einige Tage stehen, so quillt das Kalihydrat auf, ohne jedoch ein krystallinisches Salz zu bilden, und die Mischung wird zuletzt ganz dunkelbraun. Gasentwickelung wird nicht beobachtet. Um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden, haben wir den Apparat kalt gehalten und das Kalihydrat nur nach und nach hinzugefügt. Die Menge des Kalihydrats, welche wir hinzusetzten, betrug ungefähr das Doppelte des angewandten Acetons, so dass alle Theile des letztern von ersterem umgeben waren. Diess ist nothwendig, wenn die Zersetzung des Acetons so weit als möglich vor sich gehen soll, weil das Kalihydrat in Aceton unlöslich ist. Nachdem das Kalihydrat vollständig eingetragen war, wurde die Mischung 6 – 8 Tage stehen gelassen und dann mit Wasser vermischt. Es sammelte sich auf der Oberfläche der wässri-

*) Poggend. Ann. Bd. XLII. S. 399.

Digitized by Google

gen alkalischen Lösung eine braune ölige Flüssigkeit an, welche von der ersten getrennt wurde.

Untersuchung der öligen Flüssigkeit.

Die ölige Flüssigkeit wurde mehrere Male mit Wasser geschüttelt, um das noch vorhandene, unzersetzt gebliebene Aceton zu entfernen. Hierauf wurde sie so oft mit Wasser destillirt, bis mit demselben nichts mehr überging. Diese Operation muss sehr oft wiederholt werden, weil der Siedepunct des flüchtigen Oeles, welches mit dem Wasser übergeht, sehr hoch liegt. Im Rückstande bleibt ein harziger Körper. Das mit dem Wasser übergegangene flüchtige Oel wurde einige Tage auf Chlorcalcium gestellt und dann einer fractionirten Destillation unterworfen. Der Siedepunct stieg sogleich über 200° und blieb sich ziemlich constant. Das Destillat wurde in 3 Portionen aufgefangen. Wir haben sodann das nicht destillirte Oel, wie es durch Abgiessen vom Chlorcalcium erhalten wurde, so wie die mittlere Portion des destillirten Oeles mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali, welches im hintern Theile der Röhre angebracht war, verbrannt und folgende Resultate erhalten:

I. 0,290 Gr. nicht destillirten Oeles gaben:

Kohlensäure	0,878	= Kohlenstoff	0,2328
Wasser	0,272	= Wasserstoff	0,0302.

II. 0,261 Gr. destillirten Oeles gaben:

Kohlensäure	0,768	= Kohlenstoff	0,2123
Wasser	0,239	= Wasserstoff	0,0266.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	80,28	81,32
Wasserstoff	10,38	10,19
Sauerstoff	9,34	8,47
	100,00	100,00.

Wird die Zusammensetzung mit der des Xylitöles, welches man durch Einwirkung des Kalihydrats auf Xylit erhält, verglichen, so ergiebt sich eine vollständige Uebereinstimmung. Das Xylitöl besteht nämlich aus:

		Ber.
12 At.	Kohlenstoff	81,22
18 —	Wasserstoff	9,94
1 —	Sauerstoff	8,84
		100,00.

Auch die übrigen Eigenschaften, wie Geruch, Geschmack, Siedepunct, Löslichkeit in Weingeist und Aether etc. kommen vollkommen mit dem Xylitöl überein, so dass an der Identität beider nicht gezweifelt werden kann.

Das Harz, welches bei der Destillation des rohen Oeles, wie es durch Vermischen mit Wasser abgeschieden wird, erhalten wurde, wurde in Weingeist gelöst und die weingeistige Lösung im Wasserbade verdunstet. Die Analyse des trocknen Harzes gab folgende Resultate:

0,232 Gr. gaben:

Kohlensäure	0,667	=	Kohlenstoff	0,1844
Wasser	0,202	=	Wasserstoff	0,0224.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,48
Wasserstoff	9,65
Sauerstoff	10,87
	100,00.

Dasselbe besitzt eine rothbraune Farbe, wird zwischen 15 bis 20° weich und zähe und ist bei niedriger Temperatur spröde und unlöslich in Kalilösung. Alle diese Eigenschaften, so wie die Zusammensetzung, stimmen vollständig mit dem Xylitharze überein.

			Ber.
8	At.	Kohlenstoff	79,22
12	—	Wasserstoff	9,52
1	—	Sauerstoff	11,26
1	—	Xylitharz	100,00.

Demnach also war die obige Flüssigkeit ein Gemenge von unzersetztem Aceton, Xylitöl und Xylitharz; Producte, die auch durch Einwirkung des Kalihydrats auf Xylit, Mesit und Xylitnaphta erhalten werden.

Untersuchung der wässrigen alkalischen Flüssigkeit.

Die wässrige Lösung, von welcher das Oel getrennt worden, war stark alkalisch und gelb gefärbt. Sie wurde mit Schwefelsäure übersättigt; dabei entfärbte sie sich, während Spuren eines braunen Harzes abgeschieden wurden. Die mit Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Dieselbe gerieth schon weit unter 100° in's Kochen und es destillirte eine stark riechende Flüssigkeit über, welche sich ganz wie Aceton verhielt. Dieses Destillat wurde mehrere Tage auf Chlorcalcium gestellt

Digitized by Google

und dann so lange auf dem Wasserbade destillirt, bis bei 100° nichts mehr überging. Das Destillat, welches erhalten wurde, war, wie eine Analyse zeigte, reines Aceton. Das Chlorcalcium, von dem das Aceton abdestillirt war, wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade destillirt. Es ging wieder eine geistige Flüssigkeit über, welche Chlorcalcium vollständig löste, ohne damit aufzuschwellen. Diese Flüssigkeit wurde 2 Mal über ein wenig Chlorcalcium destillirt und dann der Analyse unterworfen.

0,164 Gr. gaben:

Kohlensäure	0,253	=	Kohlenstoff	0,0699
Wasser	0,190	=	Wasserstoff	0,0212.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	42,56
Wasserstoff	12,86
Sauerstoff	44,58
	100,00.

Der Geruch dieser Substanz glich ganz dem des Holzgeistes. Obgleich die Analyse nicht ganz mit der Zusammensetzung des Holzgeistes übereinstimmt, so glauben wir dennoch, dass die untersuchte Flüssigkeit grossentheils aus Holzgeist bestand, dem etwas Aceton beigemischt war. Dafür spricht namentlich das Verhalten zum Chlorcalcium. Es ist eine Eigenthümlichkeit des Holzgeistes, Chlorcalcium aufzulösen und mit demselben eine Verbindung zu bilden, welche bei 100° keinen Holzgeist verliert. Dadurch unterscheidet sich der Holzgeist sehr von dem Aceton, Xylit, Mesit etc. Berücksichtigt man nun ferner, mit welchen Schwierigkeiten die Trennung des Holzgeistes von Xylit verbunden ist und dass, wenn man nicht mit grossen Massen operirt, dieselbe vollständig gar nicht bewerkstelligt werden kann und dass ähnliche Schwierigkeiten sich auch ohne Zweifel bei der Trennung des Holzgeistes von Aceton ergeben, so lässt sich leicht begreifen, dass das untersuchte Product nicht reiner Holzgeist gewesen sein könne, indem die erhaltene Quantität, die wir wasserfrei darzustellen im Stande waren, nur äusserst gering ausfiel und kaum zu einer Elementaranalyse ausreichte.

Nachdem das Aceton und der Holzgeist von der mit Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit auf dem Wasserbade abdestillirt worden war, wurde die Destillation auf freiem Feuer

Digitized by Google

fortgesetzt. Es ging ein schwach saures Wasser über, welches etwas Essigsäure aufgelöst enthielt. Nach Entfernung aller Essigsäure wurde der Rückstand mit kohlensaurem Kali gesättigt, eingedampft und mit Weingeist ausgezogen. Derselbe löst nur Spuren eines gelben Stoffes auf. Der in Weingeist unlösliche Theil war frei von organischen Materien.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dass die Producte, welche durch Einwirkung des Kalihydrats auf Aceton gebildet werden, folgende sind: Holzgeist, Essigsäure, Xylitöl und Xylitharz. Wird nun das Atomgewicht des Acetons zu $C_6 H_{12} O_2$ gesetzt, so kann angenommen werden, dass sich zersetzen:

5 At.	Aceton	$C_{30} H_{60} O_{10}$

und bilden:

2 —	Xylitharz	$C_{16} H_{24} O_2$
5 —	Holzäther	$C_{10} H_{30} O_5$
1 —	Essigsäure	$C_4 H_6 O_3$
		$C_{30} H_{60} O_{10}$,

und ferner:

6 At.	Xylitharz	$C_{48} H_{72} O_6$
1 —	Aceton	$C_6 H_{12} O_2$
		$C_{54} H_{84} O_8$

zerfallen in:

4 At.	Xylitöl	$C_{48} H_{72} O_4$
1 —	Holzäther	$C_2 H_6 O$
1 —	Essigsäure	$C_4 H_6 O_3$
		$C_{54} H_{84} O_8$.

Wie beim Xylit kann auch beim Aceton angenommen werden, dass zuerst Acetyloxydul $O_4 H_6 O_{1/2}$ gebildet werde, welches sich erst später in Xylitharz umsetze. Das Xylitöl entsteht durch Reduction des Harzes mittelst einer noch vorhandenen Menge Acetons.

Einwirkung des Kaliums auf Aceton.

Kalium wirkt äusserst lebhaft auf Aceton ein. Wird viel Kalium auf einmal zu demselben gesetzt, so findet jedes Mal Entzündung statt und kurz vorher wird eine rasche Gasentwickelung beobachtet. Dabei wird Kohle abgeschieden, überhaupt eine gänzliche Zerstörung bewirkt. Bringt man hingegen stets nur kleine Mengen von Kalium zum Aceton, warte man mit der weitern Hinzufügung stets den Zeitpunct ab, wo

das früher zugesetzte verschwunden, und hält man den Apparat kalt, so geht die Einwirkung ruhig von Statten, die Flüssigkeit geräth in langsames Kochen und es entwickelt sich dann keine Blase eines permanenten Gases. Hiervon überzeugt man sich sehr leicht, wenn das Aceton in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre gebracht wird und dann die Kaliumkugeln durch das Quecksilber zu dem Aceton gelangen. Ist Alles wieder gehörig abgekühlt, so hat das Quecksilber seinen Stand nicht im Geringsten verändert. In dieser Beziehung kommt die Einwirkung des Kaliums auf Aceton mit der auf Xylit überein. Der Unterschied besteht aber darin, dass beim Xylit bei der ersten Einwirkung ein blendend weisses Salz gallertartig abgeschieden wird; beim Aceton hingegen wird eine solche salzartige Verbindung nicht beobachtet. Der Körper, der sich anfangs in Gestalt eines bräunlichen Pulvers abscheidet, ist stark alkalisch und löst sich sehr bald wieder auf.

Die durch die Einwirkung des Kaliums auf das Aceton erhaltene Masse lieferte beim Vermischen mit Wasser 2 Schichten, eine ölige und eine wässrige, ganz so wie bei der Einwirkung des Kalihydrats angegeben worden ist. Die ölige Schicht wurde auf gleiche Weise wie die durch Kalihydrat erhaltene behandelt und bestand, wie diese, aus Xylitöl und Xylitharz, wie folgende Analysen zeigen.

I. 0,221 Oel gaben:

Kohlensäure	0,646	=	Kohlenstoff	0,1786
Wasser	0,205	=	Wasserstoff	0,0228.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	80,81
Wasserstoff	10,32
Sauerstoff	8,87
	100,00.

I. 0,239 Harz gaben:

Kohlensäure	0,680	=	Kohlenstoff	0,1880
Wasser	0,200	=	Wasserstoff	0,0222.

II. 0,216 Harz gaben:

Kohlensäure	0,616	=	Kohlenstoff	0,1703
Wasser	0,170	=	Wasserstoff	0,0195.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	78,66	78,84
Wasserstoff	9,25	9,03
Sauerstoff	12,09	12,13
	100,00	100,00.

Die alkalische wässrige Lösung war roth gefärbt. Beim Uebersättigen mit Schwefelsäure fielen einige Flocken eines sauren Harzes zu Boden. Bei der Destillation wurde anfangs ein geistiges und später ein schwach saures Destillat erhalten. Das letztere enthielt ein wenig Essigsäure, das erstere unzersetztes Aceton und ohne Zweifel Holzgeist. Der Rückstand enthielt kaum noch Spuren von organischen Stoffen.

Bei der Einwirkung des Kaliums auf Aceton werden also genau dieselben Producte erhalten wie bei der Einwirkung des Kalihydrats.

Ueber die Zusammensetzung des Acetons.

Wird von der Formel des Acetons 1 At. Holzäther abgezogen, so bleibt $C_3 H_6 O$ übrig. Diess entspricht dem Acetyloxyd. Demnach könnte das Aceton angesehen werden als eine Verbindung von Acetyloxyd mit Holzäther.

1 At. Holzäther	$C_2 H_6 O$
1 — Acetyloxyd	$C_4 H_6 O$
	$C_6 H_{12} O_2$.

Dieselbe Zusammensetzung hat auch der Mesit. Aceton und Mesit sind demnach, könnte man folgern, dieselben Substanzen. Dagegen aber lässt sich einwenden: Aceton mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, Mesit schwimmt auf Wasser und löst sich in demselben nur in geringer Menge auf; Aceton siedet bei 55°, Mesit erst bei 71°; das spec. Gew. des Acetongases ist nach Dumas 2,023, das des Mesitgases beträgt 2,85. Wird daher im Acetongase eine vierfache Verdichtung der Bestandtheile angenommen, so findet beim Mesitgase nur eine dreifache statt. Ferner entsteht bei der Einwirkung des Kalihydrats auf Mesit neben Xylitöl und Xylitharz stets noch Xylitnaphta. Beim Aceton wird jedoch keine Spur der letztern gebildet. Da jedoch Xylitnaphta ebenfalls in Xylitöl und Xylitharz übergeht, so könnte angenommen werden, dass bei der grossen Menge Kalihydrat, welche wir auf Ace-

Digitized by Google

ton einwirken liessen, die Xylitnaphta wohl anfangs gebildet, aber dann wieder zersetzt wurde. Die Einwendung gilt aber nicht für das Kalium; dieses giebt beim Mesit stets Naphta, aber beim Aceton entsteht sie nicht. Diese wenigen Vergleichungen zeigen zur Genüge, dass Mesit und Aceton zwei gänzlich verschiedene Verbindungen sind; sie sind nicht einmal isomer in dem Sinne wie Weinsäure und Traubensäure. Wir sind fest überzeugt, dass im Aceton nicht schon Holzäther und Acetyloxyd vorkommen, sondern dass diese Stoffe erst durch Umsezzung der Bestandtheile bei der Einwirkung des Kali's gebildet werden. Allerdings nun lässt sich behaupten, eben so wenig wie das Aceton aus Holzäther und Acetyloxyd besteht, besteht das Xylit aus unteracetyligsaurem Holzäther, sondern diese Verbindungen entstehen gleichfalls erst durch Umsetzung der Bestandtheile, überhaupt alle Producte, welche aus Xylit, Mesiten, Mesit und Xylitnaphta gebildet werden, sind Umsetzungsproducte. Um jedoch diese letztere Einwendung zu widerlegen, finden wir uns genöthigt, etwas näher in diesen Gegenstand einzutreten.

Entscheidend für die vorliegende Frage ist das Verhalten der Schwefelsäure zum Aceton und zum Xylit, Mesiten, Mesit etc. Aus den Untersuchungen von Kane geht hervor, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Aceton in der Kälte Mesityloxyd ($C_6H_{10}O$) gebildet wird, und die Bildung dieser Substanz bestimmt vermuthlich Kane, das Aceton als eine dem Weingeist analoge Verbindung zu betrachten. Die Producte also, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure gebildet werden, sind gänzlich verschieden von denen, welche durch Einwirkung des Kali's erhalten werden. Ganz anders verhält es sich bei Xylit, Mesiten etc. Diese Stoffe liefern bei Behandlung mit Schwefelsäurehydrat ganz genau dieselben Producte, wie bei der Behandlung mit Kalihydrat. In beiden Fällen wird Holzäther abgeschieden und bei Anwendung der Schwefelsäure immer Holzätherschwefelsäure gebildet. Eben so verhält sich der essigsaure Holzäther; dieser liefert mit Schwefelsäurehydrat Holzätherschwefelsäure und Essigsäure, und durch Behandlung mit Kalihydrat essigsaures Kali und Holzgeist. So lange man aber keinen Anstand nimmt, den letztern als aus Essigsäure und Holzäther zusammengesetzt zu betrachten, kann man auch nicht die unteracetylige Säure und den Holzäther im Xylit bezwei-

Digitized by Google

feln. Der Umstand, dass durch Einwirkung des Kaliums auf Mesit Xylitnaphta gebildet wird, ist beweisend für das Vorhandensein des Holzäthers in demselben; und gerade die Nichtbildung dieser Substanz beim Aceton zeigt die Abwesenheit des Holzäthers in demselben, denn an der Bildung des Xylitöles und Xylitharzes nimmt der Holzäther keinen Theil.

Aber eben so wenig wie das Aceton aus Acetyloxyd und Holzäther besteht, besteht derselbe aus Wasser und Mesityloxyd. Das Umsetzungsvermögen der Schwefelsäure kann gewiss nicht geringer angeschlagen werden als das des Kalihydrats. Mit demselben Rechte, mit dem man annimmt, dass das Kali eine Umsetzung der Bestandtheile im Aceton veranlasst, muss man auch annehmen, dass die Schwefelsäure die Bestandtheile auf eine andere Weise vereinigt. Gegen die Ansicht, als sei das Aceton ein Weingeist, sprechen auch noch andere, nicht minder wichtige Gründe. Weingeist und Holzgeist verhalten sich gegen Kalium vollkommen gleich. Es entwickelt sich 1 Atom Wasserstoffgas (H_2), während 1 At. Kali gebildet wird. Aceton entwickelt dasselbe nicht. Mag man über die Zusammensetzung des Weingeistes auch verschiedener Ansicht sein, so muss doch nach den neuesten vorliegenden Untersuchungen stets angenommen werden, dass bei Einwirkung wasserfreier Basen, wie Kalk, Baryt, Kali etc., auf Weingeist und Holzgeist Verbindungen der wasserfreien Basen mit Aether einerseits und Hydrate derselben andrerseits gebildet werden. Die Verbindungen des Aethers mit den Basen verlieren in hoher Temperatur keinen Aether, eben so wenig wie das Kalihydrat Wasser verliert. Steigt die Temperatur hoch, so wird der Aether, wie alle organischen Verbindungen, zersetzt. Warum aber entsteht das Aceton, wenn essigsaure Salze, mit überschüssiger Basis gemengt, einer trocknen Destillation unterworfen werden? Es bildet sich, wie Zeise gesagt hat, besonders reichlich, wenn Bleizucker mit Kalkhydrat zersetzt wird. Es entsteht ferner beim Erhitzen eines innigen Gemenges von Kalk und Zucker. Wäre aber Aceton zusammengesetzt wie Weingeist und Holzgeist, so könnte es unmöglich auf die genannte Weise gebildet werden. Auch ist nicht zu übersehen, dass eine Analogie zwischen den Verbindungen, welche, nach Kane, durch Einwirkung von Säure auf Aceton gebildet werden, und denen, welche aus Weingeist

Digitized by Google

und Holzgeist entstehen, eigentlich gar nicht stattfindet. Die Mesitylschwefelsäure enthält nur 1 At. Schwefelsäure auf 1 At. Mesityloxyd und sättigt nur A t. Basis. Das Kalksalz besteht aus $C_6 H_{10} O + CaO + SO_3$. Das Mesityloxyd vertritt also nicht die Stelle einer Basis, wie bei der Aetherschwefelsäure. Der doppelt-mesitylschwefelsaure Kalk ist $C_6 H_{10} O + 2 CaO + 2 SO_3 + Aq$. Wird Chlormesityl mit Kalihydrat behandelt, so entsteht kein Aceton, überhaupt kann aus sämmtlichen Verbindungen des Mesityls kein Aceton mehr gewonnen werden. Ferner hat Kane keine einzige Verbindung des Mesityloxyds mit organischer Säure hervorgebracht.

Es stehen demnach der Ansicht: als sei das Aceton ein eigenthümlicher Weingeist, so viele entscheidende Thatsachen gegenüber, dass dieselbe wohl einmal aufgegeben werden dürfte. Wir haben die Ueberzeugung, dass bei der Bildung des Mesityloxyds Wasser aus den Bestandtheilen des Acetons auf ähnliche Weise erst entsteht, wie die Kohlensäure aus der Essigsäure bei der Bildung des Acetons, und eben so wenig wie Kohlensäure mit Aceton Essigsäure bildet, bildet Wasser mit Mesityloxyd Aceton. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Aceton findet eine Umsetzung der Bestandtheile statt. Wenn nur auf die Bildung des Acetons aus Essigsäure Rücksicht genommen wird, so erscheint als einfachste Formel für dasselbe $C_3 H_6 O$; es ist ein Oxyd eines Kohlenwasserstoffes $C_3 H_6$, eines Radicals, welches sowohl durch Säuren als durch Basen sehr leicht in andere Verbindungen zerfallen kann.

Zürich, im März 1840.

L i t e r a t u r.

Ueber das Studium der Naturwissenschaften und über den Zustand der Chemie in Preussen. Von Justus Liebig, Dr., Prof. etc. Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn. 1840. 8. 47 S.

Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Von Justus Liebig, Dr., Prof. etc. Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn.

Lehrbuch der Chemie von J. J. Berzelius, übersetzt von Wöhler. 9. Bd. 6. u. 7. Heft. Dresden u. Leipzig, Arnold'sche Buchhandl. 1840.

Digitized by Google

VI.

Ueber das Polygonum tinctorium.

Von

OSMIN HERVY.

(Journ. de pharm. Mai 1840. p. 290.)

Einleitung.

Das *Polygonum tinctorium*, welches seit undenklicher Zeit von den Chinesen sowohl zum Ausziehen des Indigo's als zum Färben angebaut wurde, ist seit einigen Jahren durch die Bemühungen von Botanikern und wissenschaftlich gebildeten Landwirthen in Frankreich eingeführt worden.

Die Landwirthe, welche sahen, dass es fortkam, gründeten auf seinen Anbau die grössten Hoffnungen. Auch die *Société d'agriculture* zu Paris sandte an die Ackerbaugesellschaften in allen Departements Frankreichs Samenkörner von *Polygonum*, um seinen Anbau schnell zu verbreiten.

Die französischen Botaniker haben diese Pflanze untersucht und beschrieben, auf welche Jaumes Saint-Hilaire zuerst in Frankreich die Aufmerksamkeit der Regierung lenkte und die schon seit fast einem Jahrhundert durch die Beschreibung von Loureiro uns bekannt war.

Die Chemiker suchten den in seinen Blättern enthaltenen Indigo auszuziehen. Aber ihre Verfahrungsarten waren entweder langwierig und kostspielig, oder gaben Producte, die mit dem käuflichen Indigo nicht rivalisiren konnten. Diese ersten Resultate schienen der Entwickelung dieser Industrie gleich bei ihrem Entstehen nicht sehr günstig zu sein. Daher wurde das im Jahre 1838 sehr häufig angebaute *Polygonum* im Jahre 1839 nur noch äusserst selten angebaut. Diese sich äussernde Entmuthigung schien schon dem *Polygonum* keine günstige Zukunft zu versprechen, und mit ihr erlosch die Hoffnung, Frankreich von dem unermesslichen Tribute, den es an die Fremde zahlt, zu befreien. Sowohl vom wissenschaftlichen als vom in-

Digitized by Google

dustriellen Standpuncte aus betrachtet, ist es von grossem Interesse, dass das *Polygonum tinctorium* zum Gegenstande einiger chemischen Arbeiten gemacht worden ist, denen wir die Kenntniss mehrerer merkwürdigen und wichtigen Thatsachen verdanken, von denen aber einige dem Anscheine nach einander widersprachen und daher eine neue Erörterung erforderten. Auch die *Société de pharm.* zu Paris, durch den Wunsch beseelt, zugleich der Wissenschaft und den Gewerben nützlich zu sein, hat diese Gelegenheit ergriffen, um einen Aufruf an die Chemiker zu erlassen, indem es ihnen die Auflösung folgender Fragen vorlegte.

Die von der Société de pharm. zu Paris vorgelegten Fragen.

1) Zu bestimmen, aus welchen Körpern das *Polygonum tinctorium* besteht.

2) Genau die Menge des in dieser Pflanze enthaltenen Indigblaues zu bestimmen und anzugeben, in welchem Zustande es sich darin befinde.

3) Ein Verfahren zum Ausziehen des Farbstoffes anzugeben, das mit Vortheil angewandt werden könne und ein mit den besten käuflichen Indigosorten vergleichliches Product gebe.

Um diese Fragen so gut als möglich zu beantworten, hielt ich es für angemessen, meine Arbeit in 3 Theile zu theilen.

In dem ersten Theile will ich die Analyse der frischen Blätter des *Polygonum* geben. Weder über die Stengel noch die Blüthen werde ich eine chemische Untersuchung anstellen, denn die zahlreichen Versuche, denen ich diese verschiedenen Theile unterworfen habe, zeigten, ungeachtet der Empfindlichkeit der dabei angewandten Reagentien, um Spuren von Indigblau darin zu entdecken, dass sie keins enthielten.

Der analytische Gang, welchen ich befolgte, war mir einigermaassen durch die merkwürdigen Beobachtungen Robiquet's über den Sitz und den Zustand des Farbstoffes in den Blättern des *Polygonum* vorgezeichnet.

Die frischen Blätter wurden nach einander behandelt:

1) mit reinem Aether, und diese Behandlung wurde mehrere Male wiederholt;

2) mit Alkohol von 36°;

3) mit siedendem Wasser;

Digitized by Google

4) mit einer Auflösung von basisch-kohlensaurem Natron;

5) der Rückstand der letzten Behandlungen wurde eingeäschert.

Ich erhielt daraus:

Indigblau;

ein rothes Harz;

Chlorophyll;

eine freie Säure;

eine grüne Substanz;

Eiweissstoff;

Gummi;

Pflanzenfaser;

Salze mit organischen Säuren, wie oxalsauren Kalk, mit Kali verbundenes Pektin;

Salze mit Mineralsäuren, mit Kali, Kalk und Magnesia als Basis, Kieselerde und Eisenoxyd.

Nach Anführung des Ganges, den ich bei den verschiedenen Behandlungen genommen habe, welche diese Substanzen geben, will ich nach der Reihe jedes der Producte beschreiben, die ich auszuziehen vermochte.

Im zweiten Theile meiner Abhandlung werde ich aus den erhaltenen Resultaten zusammengenommen einige theoretische Betrachtungen ableiten, in denen ich meine Ansichten über den Zustand des Indigblaues in den Blättern des *Polygonums* darlegen werde.

Im letzten Theile will ich endlich das Verfahren angeben, welches mir die besten Resultate gegeben hat, und nützliche Belehrungen über den Anbau, die Einsammlung und den Ertrag an Blättern, welche ich der Güte des Hrn. Vilmorin verdanke, beifügen, wodurch Jeder in den Stand gesetzt wird, das *Polygonum* mit Erfolg anzubauen und die Vortheile zu würdigen, die man von seinem Anbaue erwarten kann.

Erster Theil.
Analytischer Versuch.

A. Zuerst behandelte ich die Blätter von *Polygonum* *)

*) Ich bediente mich frischer Blätter, die zur Zeit der Blüthe abgenommen worden waren.

Digitized by Google

mit reinem Aether in einem Verdrängungs-Apparate, und nach einem Maceriren von einigen Minuten liess ich die Flüssigkeit ab, um sie sogleich der Destillation zu unterwerfen. Die Aethertinctur hatte ein reines Blau, welches aber nur wenig Intensität besass. Sie gab als erstes Product ihrer Abdampfung kleine Krystalle von flohbrauner Farbe, welche man leicht abscheiden und durch Waschen mit etwas kaltem Aether rein erhalten kann. Diese Krystalle wurden bei Seite gelegt und mit No. 1 bezeichnet.

B. Als die Destillation vor ihrer völligen Beendigung unterbrochen worden war, brachte ich den Rückstand der Aethertinctur in einen andern Kolben, um leichter die eben erwähnten Krystalle abscheiden zu können. Ich bemerkte, dass die Farbe der obenauf stehenden Flüssigkeit ganz dunkel geworden war und statt der blauen eine schöne rothe Farbe angenommen hatte. Die Destillation wurde nunmehr beendigt und der Rückstand in ein wenig Alkohol aufgelöst, welcher einige braune Flocken abschied. Diese Auflösung gab nach dem Filtriren und Abdampfen bis zur Trockne das Product No. 2.

C. Nach der ersten Behandlung der Blätter mit Aether wurde eine zweite, nachher eine dritte vorgenommen. Diese länger fortgesetzten Macerationen gaben gelblich-grüne Tincturen. Zu unterst in diesen Aethertincturen befand sich eine aus ihnen abgeschiedene wässrige und röthliche Flüssigkeit. Sie wurde mit No. 3 bezeichnet. Die ätherischen Flüssigkeiten wurden zusammengegossen und liessen beim Destilliren ein Extract, das ich unter No. 4 untersuchen will.

D. Die mit Aether ausgezogenen Blätter hatten ihre grüne Farbe verloren. Sie besassen eine schöne gelbe Farbe. Bei der Behandlung mit Alkohol von 36° nahmen sie schnell eine gelbe Farbe an, welche in der ersten Zeit immer dunkler wurde. Nach 24stündigem Maceriren wurde der Alkohol abgegossen. Die Blätter traten bei nochmaligem Waschen mit Alkohol ihm nichts mehr ab. Die weingeistige Tinctur wurde abgedampft und liess das gelblich-braune Product No. 5 zurück.

E. Nach diesen Behandlungen waren die Blätter des *Polygonum* weiss, sie liessen sich aber so leicht zerreiben, dass sie bei dem geringsten Drucke zerfielen. Da kaltes Wasser ihnen ihr Wasser und ihre natürliche Biegsamkeit wieder zu-

Digitized by Google

rückgab, ohne etwas davon aufzulösen, so behandelte ich sie mit siedendem Wasser. Nach einem einstündigen Sieden war das Blatt durchaus in seiner Organisation nicht verändert. Die wässrige Flüssigkeit wurde filtrirt und ich erhielt bei ihrem Abdampfen das Extract No. 6.

F. Diese Blätter, welche noch unversehrt, aber gleichsam ausgebleicht zu sein schienen, hatten nicht das Aussehen, als wären sie durch die verschiedenen angewandten Vehikel ausgezogen worden, so sehr hatte sich ihre Organisation erhalten. Ich behandelte sie in der Wärme mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Natron. Die weich gewordenen Blätter zerfielen bald zu Brei. Die nach einem einviertelstündigen Sieden filtrirte Flüssigkeit wurde mit No. 7 bezeichnet.

G. Auf dieses erste Sieden mit dem Alkali folgte ein zweites mit einer concentrirteren alkalischen Auflösung, welches die Flüssigkeit No. 8 gab.

H. Die auf diese Weise mit Aether, Alkohol, Wasser und Alkalien ausgezogenen Blätter wurden mit destillirtem Wasser gewaschen und darauf eingeäschert. Sie gaben die Asche No. 9.

No. 1. Indigblau.

Ich habe gesagt, dass bei der Auflösung in Aether braune Krystalle niederfielen. Diese äusserst kleinen Krystalle besitzen eine flohbraune Farbe. Mit der Loupe kann man schon die Krystallgestalt der grössten bestimmen. Werden sie unter dem Mikroskope betrachtet, so erkennt man bald, dass sie den Krystallen des reinen Indigblaues ähnlich sind. Besonders besitzen die kleinsten ausser der regelmässigen Gestalt dieser Krystalle die Durchsichtigkeit und schöne blaue Farbe des Indigblaues. Beim Erhitzen auf einem Platinbleche verwandeln sie sich ohne Rückstand in einen purpurfarbigen Rauch. Beim Reiben auf Papier ertheilen sie demselben eine blaue Farbe. Sie sind in Wasser, Aether und kaltem Alkohol unlöslich. Schwefelsäure löst sie auf, wobei sie sich blau färbt. Kurz, diese Krystalle haben mir alle Charaktere des reinen Indigblaues gezeigt und lassen an der Existenz desselben im *Polygonum* keinen Zweifel mehr übrig.

Digitized by Google

No. 2. Rothes Harz.

Wir sahen bereits, dass Alkohol dem Rückstande von Aether eine Substanz entzog, welche ich rothes Harz des *Polygonum* nennen will. Das rothe Harz des *Polygonum* besitzt eine schöne rothe Farbe, wenn es sich zwischen dem Auge und dem Lichte befindet. Im entgegengesetzten Falle scheint es dunkelroth zu sein. Es ist hart und brüchig und lässt sich leicht pulvern.

Bei dem Zutritte der Luft erhitzt, wird es weich, schmilzt, bläht sich und verbrennt mit einer Flamme, wobei es als Rückstand eine voluminöse Kohle giebt, welche beim Glühen keine Asche zurücklässt. In einer unten zugeschmolzenen Röhre erhitzt, verbreitet es Dämpfe, welche das rothe Lakmuspapier bläuen. Bei der Destillation im luftleeren Raume gab es mir ein ammoniakhaltiges Oel und eine voluminöse Kohle *).

Es besteht, wie der Indigo, aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Dieser letztere Körper scheint selbst in einem Verhältnisse sich darin zu befinden, das wenig von dem verschieden ist, worin er in dem Indigblau existirt. Denn bei einem vergleichenden Versuche verbrannte ich reines Indigblau und rothes Harz mit Kupferoxyd, und das erhaltene Gas enthielt:

beim Indigblau	Kohlensäure	92,5
	Stickstoff	7,5
beim rothen Harz	Kohlensäure	94
	Stickstoff	6.

Gern hätte ich die Elementarzusammensetzung des rothen Harzes des *Polygonum* bestimmt; da ich aber nur einen sehr geringen Vorrath davon hatte, so war ich genöthigt, diese Bestimmung bis auf das nächste Jahr zu verschieben.

Das rothe Harz des *Polygonum* ist unlöslich in Wasser. Es löst sich sehr gut in Alkohol und in Aether auf.

Essigsäure, Kali und Ammoniak lösen es in geringer Menge auf.

---

*) Bekanntlich giebt nach Berzelius das rothe Harz des käuflichen Indigo's bei derselben Behandlung ein weisses krystallinisches Sublimat. Der angegebene Unterschied hängt vielleicht davon ab, dass ich mit zu wenig Substanz gearbeitet hatte.

Digitized by Google

Chlorwasserstoffsäure schwärzt es, ohne es aufzulösen.

Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und nimmt eine gelbe Farbe an.

Wasserfreie Schwefelsäure macht anfangs seine rothe Farbe dunkel, und diese rothe Farbe bleibt, wenn man mit Wasser verdünnt. Dieses Phänomen hat viele Aehnlichkeit mit der Reaction der wasserfreien Schwefelsäure auf den Indigo.

Bei der Behandlung mit siedender Salpetersäure ist die Reaction lebhaft, es entwickeln sich reichliche rothbraune Dämpfe, das rothe Harz löst sich auf, die Flüssigkeit nimmt eine röthlich-gelbe Farbe an und eine wachsartige Substanz steigt auf die Oberfläche. Wenn sich keine rothbraunen Dämpfe mehr bilden, so theilt sich die saure Flüssigkeit nach dem Abdampfen und Auflösen in siedendem Wasser in 2 Theile:

1) eine gelbe Substanz, die sich in Wasser auflöst,

2) eine orangegelbe harzige Substanz.

In Wasser lösliche gelbe Substanz.

Die wässrige Auflösung ist sauer gegen Reagentien und äusserst bitter. Sie krystallisirt bei gehörigem Abdampfen in gelben Nadeln. Sie bildet mit dem Kali ein gelbes krystallisirbares, in Wasser nicht sehr lösliches, in der Hitze detonirendes Salz. Dieses Product zeigte endlich alle Eigenschaften der Kohlenstickstoffsäure.

Harzige Substanz.

Sie besitzt eine orangegelbe Farbe, ist hart, zerreiblich und in Wasser unlöslich. In warmem Wasser wird sie weich und gegen 80° flüssig. Sie ist sauer und löst sich sehr gut in Aetzalkalien auf. Sie ist in Alkohol löslich und in ihrer Auflösung erzeugt das Wasser einen Niederschlag. Kurz, sie zeigt dieselben Eigenschaften wie die harzige Substanz, welche den Rückstand der Zersetzung des Indigblaues durch Salpetersäure bildet.

Diese von mir zuerst angegebenen Charaktere kommen denen des rothen Harzes ausserordentlich nahe, welches ich beim Indigo selbst untersucht habe, und scheinen einen Unterschied zwischen dem rothen Harze des Indigo's, das Chevreul und

Digitized by Google

Berzelius untersucht haben, und dem meinigen zu begründen, denn diese Chemiker erhielten nicht dieselbe Reaction.

Die weingeistige Auflösung des rothen Harzes wird durch wasserhaltige Schwefelsäure gefällt.

Kalkwasser, Barytwasser, basisches essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd fällen sie roth.

Zinnchlorür fällt sie dunkelroth.

Alaun bildet in ihrer Auflösung einen schönen rothen Lack, welcher der Wirkung des kohlensauren Natrons widersteht.

Ich konnte sie auf Wolle und Seide fixiren, wenn dieselben gehörig alaunt waren.

Das rothe Harz, welches wir so eben untersucht haben, scheint, wie das Indigblau, in allen indighaltigen Pflanzen vorzukommen und scheint kein neues Product zu sein, denn Bergmann, Chevreul und Berzelius zogen aus allen käuflichen Indigosorten ein rothes Harz, welches grosse Analogie mit dem von mir aus dem *Polygonum tinctorium* gezogenen hatte, aber doch einige Unterschiede zeigte, die vielleicht nur von einer eigenthümlichen Modification oder von einem grössern Zustande der Reinheit abhängen.

Ausziehung des rothen Harzes.

Der zum Ausziehen des Indigblaues gebrauchte Aether enthält nach dem Fällen dieses Farbstoffes das rothe Harz beinahe rein. Man braucht nur das Abdampfen fortzusetzen, um ein Harz von schöner rother Farbe zu erhalten, welches bei der Behandlung mit warmem Wasser ihm eine geringe Menge einer gelben Substanz abtritt. Das Harz kann alsdann als rein betrachtet werden, wenn man den Aether über den Blättern des *Polygonum* nicht länger als 5 Minuten stehen liess.

Es könnten noch andere Verfahrungsarten angewendet werden, um dieses rothe Harz zu erhalten; keine aber giebt es so rein und auf eine so leichte Weise. Der Alkohol löst die natürliche Verbindung der beiden Farbstoffe auf. Da er sie aber nicht so leicht als Aether auflöst, so ist ein längeres Zusammenbleiben nothwendig. Alsdann dringt aber dieses Auflösungsmittel noch mehr in das Gewebe des Blattes ein, nimmt andere Producte und besonders Chlorophyll u. s. w. auf, und es wird

Digitized by Google

dann eine langwierige und schwierige Operation erfordert, um diese von dem rothen Harze abzuscheiden.

Wir dürfen eben so wenig darauf denken, das rothe Harz der trocknen Blätter des *Polygonum tinctorium* als das Indigblau durch Auflösungsmittel abzuscheiden. Aether, Alkohol und Wasser lösen alsdann weder Indigblau noch rothes Harz auf. Die Macerationen, Aufgüsse und Decocte färben sich mit diesen Vehikeln gelb. Nur durch die Behandlung der trocknen Blätter durch die Küpe, d. h. durch ein Gemisch von Wasser, schwefelsaurem Eisenoxydul und Kalk, gelang es mir, aus dem durch dieses Verfahren erhaltenen Indigo das rothe Harz auszuziehen, welches ich vergebens durch andere Mittel zu erhalten suchte.

No. 3.

Im untern Theile der zweiten Aethertinctur C befand sich eine wässrige röthliche Flüssigkeit, welche ich von derselben abschied und mit No. 3 bezeichnete. Sie verhielt sich gegen das Reactionspapier neutral, enthielt lösliche Salze, Chlorkalium und schwefelsaures Kali. Vorzüglich aber zog sie meine Aufmerksamkeit durch ihre Eigenschaft an, durch Säuren eine grünliche Farbe anzunehmen und durch concentrirte Schwefelsäure in grünen Flocken gefällt zu werden. Alkalien verwandelten ihre grüne Farbe in die rosenrothe, und die Aetzalkalien entwickelten Ammoniak daraus. Ich erkannte in ihr die Substanz, welche Chevreul zuerst in seiner Analyse des Indigo's von Guatimala unter dem Namen *grüne Substanz* beschrieben hat. Obgleich sie in der Pflanze in neutralem Zustande roth und eine Säure erforderlich ist, um sie grün zu färben, nannte er sie doch die grüne Substanz, weil er das rothe Product als aus der Verbindung der grünen Substanz mit dem Ammoniak entstehend betrachtete.

Diese Substanz ist, so wie man sie aus dem *Polygonum* erhält, rosenroth, nicht sehr löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Alkalien lösen sie auf und entwickeln daraus Ammoniak.

Verdünnte Säuren lösen sie auf, wobei sie dieselbe grün färben. Concentrirte Säuren färben sie grün, ohne sie aufzu-

Digitized by Google

lösen, und fällen ihre concentrirte wässrige Auflösung in grünen Flocken.

Die grünen Flocken sind weit weniger in Wasser löslich als die Substanz im rosenrothen Zustande, und die Alkalien geben, indem sie dieselben rosenroth färben, ihnen ihre Auflöslichkeit wieder.

Ausziehung.

Die Eigenschaften der von mir untersuchten Flüssigkeit beweisen die Anwesenheit der grünen Substanz von Chevreul in dieser Flüssigkeit. Ich will aber sogleich andere einfache Mittel angeben, sich dieselbe in grösserer Menge zu verschaffen. Wenn man die frischen Blätter von *Polygonum* zerstösst und den Brei mit kaltem Wasser behandelt, so erhält man eine wässrige Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren röthlich ist und die grüne Substanz enthält. Durch Abdampfen erhält man ein Extract, welches dem Aether gelbe Substanz abtritt. Behandelt man dieses Extract nachher mit Alkohol von 40°, so erhält man die grüne Substanz fast in reinem Zustande.

Der Brei der frischen Blätter tritt an die Alkalien, wie an das Wasser, die grüne Substanz ab, die man abscheiden kann wie die, welche kaltes Wasser dem Brei entzogen hat.

Hr. Vilmorin, Sohn, sagte mir, dass er sie durch Fällung mit Schwefelsäure aus den wässrigen und concentrirten Auszügen des *Polygonum* erhalten habe. Der Indigo wird gefällt und zugleich die grüne Substanz. Wäscht man den Niederschlag mit Wasser, so erhält man, sobald der Niederschlag sauer ist, eine grüne Flüssigkeit. Ist er aber neutral, so nimmt das Waschwasser eine schöne rosenrothe Farbe an. Diese rosenrothe Flüssigkeit tritt nach dem Abdampfen und Auflösen in Alkohol an letztern die schöne rosenrothe Farbe ab. Ich habe ihr ihren Namen, grüne Substanz, gelassen, um in die Untersuchung dieser Substanz keine Verwirrung zu bringen.

No. 4.

Der Aether durchdringt bei längerem Beisammensein mit den Blättern des *Polygonum* die Zellen des Blattes, und seine Wirkung äussert sich nicht allein auf die in diesem Auflösungsmittel löslichen Substanzen, sondern er entzieht auch Wasser,

welches, wie wir so eben sahen, die in Aether unlöslichen Stoffe enthält. Die Substanzen, welche der Aether aufgelöst hat und die das Extract No. 4 ausmachen, sind folgende:

1) eine Verbindung von Indigblau und rothem Harz,
2) Chlorophyll,
3) Eisenoxyd,
4) Spuren von Kieselerde.

Das blosse Waschen mit dem Aether, welcher die erste Aethertinctur gab, hatte nur $\frac{7}{12}$ des in dem Blatte enthaltenen Indigblaues aufgelöst. Die zurückbleibenden $\frac{5}{12}$ wurden durch längeres Maceriren in Aether aufgelöst, wodurch den Blättern das ganze Indigblau vollends entzogen wurde. In diesem Falle, wie während des Abdampfens der ersten Aethertinctur A, setzte sich das Indigblau an den Wänden des Kolbens ab. Die Flüssigkeit färbte sich aber nicht roth. Das erhaltene Extract trat an siedenden Alkohol das rothe Harz und das Chlorophyll ab, welche ich bald untersuchen will. Durch Chlorwasserstoffsäure entzog ich ihm ein wenig Eisen, und der Rückstand des Extractes bestand aus Indigblau und Spuren von Kieselerde.

No. 5.

Das gelblich-braune weingeistige Extract No. 5 hatte ich anfangs als eine eigenthümliche Substanz betrachtet. Es löst sich sehr gut in Alkohol auf. Seine Auflösung, die gelb ist, wird weder durch Kali noch durch Ammoniak modificirt. Kalkwasser, Barytwasser und metallische Auflösungen erzeugen darin gelbe Niederschläge. Da aber der Aether es unvollkommen auflöst, so erkannte ich, dass es 2 verschiedene Substanzen enthielt, welche ich davon abscheiden konnte:

1) eine gelbe Substanz,
2) eine freie Säure.

Gelbes Harz (Chlorophyll).

Nach dem Abscheiden von dem weingeistigen Extracte durch Aether ist es neutral, besitzt eine gelbe Farbe, fühlt sich fettig an, befleckt aber das Papier nicht wie ein nicht flüchtiges Oel, sondern nach Art der Harze.

Es ist geruchlos, hat einen bittern Geschmack, ist löslich in Aether und in concentrirtem Alkohol, unlöslich in Wasser,

Digitized by Google

welches es aus seiner weingeistigen Auflösung als weisses Pulver fällt.

Es ist fast unlöslich in Kali und Ammoniak, d. h. die Auflösungen dieser Alkalien färben sich etwas beim Zusammentreffen mit demselben.

Chlor entfärbt das gelbe Harz.

Verdünnte Salpetersäure entfärbt es allmählig.

Schwefelsäure macht es grün. Durch die anderen Säuren erleidet es keine Veränderung.

Hr. Turpin erkannte bei Untersuchung meines weingeistigen Extractes darin die physikalischen Eigenschaften des Gummi-Guttä, die er in seiner Abhandlung über das *Polygonum* *) angegeben hat. Späterhin untersuchte dieser gelehrte Mikrograph mein gelbes Harz. Er sah alsdann, dass die Granulationen, welche das Extract zeigte, verschwunden waren und dass die Substanz von reiner gelber Farbe keine Spur von Organisation zeigte und sich immer als eine gleichförmige Masse unter dem Mikroskope ausbreitete.

Dieses gelbe Harz scheint in dem *Polygonum* nicht in diesem Zustande zu existiren, und ich glaube, dass es nur eine Umwandlung des grünen Chlorophylls in gelbes ist. Ich gründe diese Meinung zuerst auf die chemischen Eigenschaften dieses Harzes (sie zeigten die grösste Analogie mit denen des Xanthophylls **) oder dem gelben Farbstoffe der Blätter im Herbste). Sodann ist diese Meinung hauptsächlich auf die Erfahrung gegründet, dass die Auflösung des Chlorophylls in Aether, welche sogleich nach dem Bereiten grün ist, nach einigen Stunden gelb wird. Die Auflösung des Chlorophylls in Terpentinöl besitzt ferner beim Auflösen eine sehr starke grüne Farbe, wird aber einige Augenblicke nachher gelb. Ich habe auch die Bemerkung gemacht, dass das gelbe Chlorophyll wieder grünes werden kann, sowohl wenn man es in einer sehr dünnen Schicht auf eine Glasscheibe bringt, oder es auf Papier aufträgt. Diese Entfärbung dient der von Berzelius aufgestellten Meinung zur Stütze, welcher sagt ***), man habe allen Grund zu ver-

---

*) *Comptes rendus* der Academie.

**) *Journ. de pharm. T. XXIII. p.* 333.

***) Ebendaselbst.

muthen, dass bei dem Verschwinden der grünen Farbe der Blätter und bei der Umwandlung in die gelbe Farbe letztere aus der grünen vermittelst einer Veränderung in der Organisation des Blattes entstehe, welche durch die Kälte bewirkt werde und den organischen Act modificire. Vergebens habe er es versucht, die grüne Farbe wieder hervorzubringen. Es sei ihm eben so wenig gelungen, das Grün in Gelb umzuwandeln. Wir bewirken also hier durch chemische Agentien die Umwandlungen, welche die Blätter durch die atmosphärischen Agentien jeden Herbst erleiden.

Ich bewirkte die Umwandlung der grünen in die gelbe Farbe nicht allein bei den Blättern des *Polygonum*, sondern auch bei denen anderer Pflanzen, wie Pomeranzenbäumen u. s. w.

Ausziehung.

Die Behandlungen mit Aether lösen nicht alles Chlorophyll auf. Denn da es in der Kälte in diesem Auflösungsmittel nicht sehr löslich ist, so waren die Behandlungen mit Aether, welche ziemlich lange fortgesetzt wurden, um die ganze Verbindung des Indigblaues und des rothen Harzes aufzulösen, nicht hinreichend, um das ganze Chlorophyll zu entziehen. Wenn aber das Chlorophyll nicht aus dem Blatte abgeschieden wurde, so musste es wenigstens seinen Zustand verändern, denn das Blatt nahm eine schöne gelbe Farbe an. Noch ein anderer Umstand kann der Auflösung des Chlorophylls durch Aether entgegenstehen, nämlich die freie Säure, welche dasselbe in dem *Polygonum* begleitet und die in Aether völlig unlöslich ist. Da aber die Mischung des Chlorophylls und dieser Säure in Alkohol von 36° sehr löslich ist, so ist es nicht schwer, sich die gelbe Substanz zu verschaffen, die ich am Anfange dieses Artikels beschrieben habe. Denn es ist hinreichend, die mit Aether ausgezogenen ganzen Blätter des *Polygonum* mit Alkohol zu behandeln. Die erhaltene Flüssigkeit trat beim Abdampfen nur reinem Aether das gelbe Chlorophyll ab.

Freie Säure.

Nur mit der grössten Zurückhaltung will ich einige Worte über eine freie Säure, die ich, aber zu spät, in den frischen Blättern des *Polygonum* entdeckt habe, sagen. Diese Säure

Digitized by Google

in einer siedenden Auflösung von kohlensaurem Natron erhielt ich eine alkalische Flüssigkeit, aus der keine pektische Säure mehr gefällt wurde, die aber oxalsaures Natron enthielt, welches aus der Zersetzung des in den Blättern enthaltenen oxalsauren Kalkes entstand. Sättigt man den Ueberschuss des kohlensauren Natrons mit Essigsäure und fällt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen Niederschlag von oxalsaurem Bleioxyd, welcher beim Zersetzen durch Schwefelwasserstoffsäure Krystalle von Oxalsäure giebt.

No. 9.

Von den durch die Auflösungsmittel ausgezogenen Blättern blieben nur Pflanzenfaser und unlösliche Salze zurück. Da die von ihrer Einäscherung herrührende Asche nur unlösliche Salze, wie kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia und Eisenoxyd enthielt, so befolgte ich einen andern Gang, um die in den Blättern enthaltenen, sowohl löslichen als unlöslichen Salze zu erkennen.

Um die in den Blättern enthaltenen, sowohl mineralischen als organischen Salze zu erkennen, wurden die Blätter zuerst eingeäschert. Die Asche war zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich. Ich will daher jeden dieser beiden Theile untersuchen.

Lösliche Salze.

Das Product des Auslaugens der Asche des *Polygonum* liess beim Abdampfen einen an der Luft zerfliessenden alkalischen Rückstand, der in etwas destillirtem Wasser aufgelöst wurde. Die Flüssigkeit wurde weder durch Schwefelwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff-Alkalien, noch durch kohlensaures Natron gefällt. Dagegen gab sie mit Chlorplatin einen körnigen gelben Niederschlag von Kalium-Platinchlorür. Eine Auflösung von concentrirter Pikrinsäure erzeugte darin einen orangegelben krystallinischen Niederschlag von pikrinsaurem Kali u. s. w. Kurz ich bemerkte alle Reactionen der Kalisalze.

Die Salzauflösung brauste mit Säuren auf und das sich entwickelnde Gas war Kohlensäure.

Chlorwasserstoffsäure erzeugte darin unter Entwickelung von Kohlensäure einen gallertartigen Niederschlag, welcher alle

Digitized by Google

Charaktere der Kieselsäure zeigte. Barytwasser gab in der verdünnten und mit Chlorwasserstoffsäure gesättigten Flüssigkeit einen in reiner Salpetersäure unlöslichen reichlichen Niederschlag, welcher beim Glühen mit Kohle in einer kleinen Glasröhre Schwefelwasserstoff gab, als der Rückstand mit einer Säure behandelt wurde. Kurz wir haben alle Charaktere, welche geeignet sind, die Anwesenheit von Schwefelsäure anzuzeigen.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugte in der Auflösung einen weissen käsigen, in reiner Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak sehr löslichen Niederschlag. Die Flüssigkeit enthielt daher ein Chlorür.

Ich überzeugte mich durch dieses Verfahren, dass die Salzlösung nur enthielt:

kohlensaures
kieselsaures
schwefelsaures
salzsaures
} Kali.

Das kieselsaure Kali rührt ohne Zweifel von der in den Blättern enthaltenen Kieselerde her.

Das kohlensaure Kali muss von der natürlichen Verbindung des Pektins und Kali's herrühren, denn vergebens suchte ich sowohl in den grünen als in den trocknen Blättern die Anwesenheit eines löslichen Salzes mit organischer Säure zu entdecken, und da andererseits das reine Pektin oder zum Wenigsten das Pektin, welches an Wasser, Alkohol und Aether nichts abtritt, eine beträchtliche Menge Kali enthält, so glaube ich den Schluss machen zu können, dass das kohlensaure Kali der Asche von der Salzverbindung des Pektins und Kali's, welche in den Blättern des *Polygonum* existirt, herrührt.

Unlösliche Salze.

Die durch Wasser von ihren löslichen Theilen befreite Asche wurde mit siedender Essigsäure behandelt. Es zeigte sich darin sogleich ein lebhaftes Aufbrausen. Ein Theil der Substanz löste sich auf. Die abgegossene und mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt.

Kohlensaures Natron erzeugte darin einen weissen Niederschlag. Ammoniak fällte die neutrale Flüssigkeit ebenfalls weiss.

Digitized by Google

Phosphorsaures Ammoniak bewirkte darin sogleich einen körnigen krystallinischen Niederschlag, welcher die Charaktere der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia besass. Die Essigsäure hatte daher Magnesia aufgelöst. Sie hatte auch Kalk aufgelöst, denn die Flüssigkeit gab mit oxalsaurem Ammoniak, mit Schwefelsäure u. s. w. einen reichlichen Niederschlag.

Auf die Wirkung der Essigsäure auf die Asche liess ich die der Salpetersäure folgen, welche Eisen und Magnesia auflöste, die von der Essigsäure nicht angegriffen worden waren.

Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand gab beim Glühen mit Natron in einem kleinen silbernen Tiegel eine in Wasser lösliche Substanz, welche alle Eigenschaften des kieselsauren Natrons zeigte.

Ich habe bereits gesagt, dass der in Wasser unlösliche Theil der Asche mit Säuren aufbrauste. Das sich entwickelnde Gas zeigte alle Eigenschaften der Kohlensäure.

Da dieser Theil der Asche keine anderen Säuren enthielt, so bestand sie:

1) aus kohlensaurem Kalk,

2) kaustischer oder kohlensaurer Magnesia,

3) Eisenoxyd,

4) Kieselerde.

Eben so wie das *Polygonum* ein Pflanzensalz mit Kali als Basis enthält, so enthält es auch ein Pflanzensalz mit Kalk als Basis; denn der kohlensaure Kalk kann nur von der Zersetzung eines organischen Salzes mit Kalk als Basis herrühren.

Nachdem ich dieses Salz aus den Blättern abgeschieden hatte, konnte ich seine Eigenschaften untersuchen und mich davon überzeugen, dass es oxalsaurer Kalk war.

Das von mir zur Abscheidung des oxalsauren Kalkes und darauf der Oxalsäure aus den Blättern des *Polygonum* befolgte Verfahren besteht darin, dass die Blätter durch Wasser ausgezogen und nachher in der Siedehitze mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, welches den oxalsauren Kalk auflöst, behandelt werden. Diese saure Flüssigkeit lässt nach Sättigen durch Ammoniak den oxalsauren Kalk niederfallen. Wird der weisse körnige Niederschlag durch eine concentrirte und siedende Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt, mit Essigsäure gesättigt und nachher durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt,

Digitized by Google

so erhält man einen weissen Niederschlag, welchen man durch Schwefelwasserstoff zersetzt, um durch Abdampfen der Flüssigkeit Krystalle von Oxalsäure zu erhalten.

Bei der methodischen Abscheidung der verschiedenen Bestandtheile des *Polygonum* befolgte ich ein anderes Verfahren, um die Oxalsäure zu erhalten. In diesem Falle zersetzte ich in den Blättern selbst den oxalsauren Kalk durch Natron, um oxalsaures Natron zu erhalten.

Diess ist die Zusammensetzung von der Asche der Blätter des unter dem Himmelsstriche von Paris angebauten *Polygonum*. Ich muss aber die Bemerkung machen, dass diese Zusammensetzung leicht je nach der Beschaffenheit des Bodens, auf welchem die Pflanze gewachsen ist, verschieden sein kann, denn ich fand Thonerde und Mangan in der Asche der Blätter des *Polygonum*, die ich der Güte des Hrn. Battereau d'Anet verdankte und die auf seinem bei Saint-Souple (im Departement Seine und Marne) gelegenen Gute gebaut worden waren.

Die so eben angeführten Versuche geben folgende Bestandtheile des *Polygonum tinctorium*:

1) Indigblau;
2) rothes Harz;
3) grünes Chlorophyll, das durch Aether gelb wird;
4) eine freie Säure;
5) Chevreul's grüne Substanz;
6) Thonerde;
7) Gummi;
8) Pektin, mit Kali verbunden;
9) oxalsauren Kalk;
10) schwefelsaures Kali;
11) Chlorkalium;
12) Magnesia;
13) Eisenoxyd;
14) Kieselerde;
15) Pflanzenfaser;
16) Riechstoff.

Um die Menge des in den Blättern des *Polygonum* enthaltenen Indigblaues genau zu bestimmen, befolgte ich das am Anfange dieser Abhandlung angegebene Verfahren, denn ich wusste, dass Aether den Blättern das Indigblau völlig entzieht.

Digitized by Google

Das Mittel zweier Analysen gab mir nur $\frac{1}{400}$ chemisch reines Indigblau.

Diess ist das Resultat, welches ich von den Blättern der unter dem Himmelsstriche von Paris angebauten Pflanzen erhielt.

Ich hätte gewünscht der Vergleichung wegen die Blätter der Pflanzen von verschiedenen Orten analysiren zu können. Aber einerseits war das *Polygonum* dieses Jahr selten angepflanzt worden, andererseits war die Jahreszeit zu der Zeit, wo ich Verschiedenheiten in dem Gehalte des Indigblaues zu vermuthen begann, bereits zu weit vorgerückt, um die Versuche weiter fortzusetzen.

Zweiter Theil.

Da die chemische Untersuchung des *Polygonum tinctorium* nur hinsichtlich des darin enthaltenen Farbstoffes Interesse darbietet, so begreift man leicht, dass Alles, was sich auf dieses Hauptproduct bezieht, genauer als das Uebrige untersucht werden muss. Diess ist um so nöthiger, da das Indigblau einer der organischen Grundstoffe ist, welche die meisten Eigenthümlichkeiten und die merkwürdigsten Eigenschaften zeigen. Dieser Körper hat uns das erste Beispiel einer Farbsubstanz dargeboten, welche abwechselnd aus dem farblosen Zustande in den eines Farbstoffes und umgekehrt übergehen kann. Diese merkwürdige Thatsache, deren Erklärung noch Vieles zu wünschen übrig lässt, hat natürlich auf die Frage geleitet, ob dieser Farbstoff in der Pflanze in demselben Zustande auf allen Vegetationsstufen existire, oder ob er der äusseren Einflüsse bedürfe, um als Indigblau hervorzutreten.

Bis jetzt scheint Alles für diese letztere Meinung zu sprechen. Wäre diess nicht der Fall, so würde man in der That nicht begreifen, warum die wässrigen Auszüge nur beim Zutritte der Luft den Indigo abgeben. Der Farbstoff entsteht daher unter dem Einflusse der Luft, weil das Schlagen immer nach Verhältniss der Masse der Flüssigkeit verlängert wird.

Indessen haben neuere Erfahrungen über das *Polygonum* diese Resultate nicht nur in Zweifel gestellt, denn sie sind positiv, sondern haben auch gezeigt, dass man nicht die richtige Erklärung davon aufgefasst hatte. Ich will alle erhaltenen Resultate mit einander in Uebereinstimmung zu bringen suchen,

Digitized by Google

indem ich hoffe, sie unter einem theoretischen Gesichtspuncte vereinigen und so eine Auflösung dieses merkwürdigen Problems geben zu können.

Aus meinen Versuchen geht hervor:

1) dass das Indigblau in den Blättern in Verbindung mit einem Harze steht;

2) dass diese natürliche Verbindung des Indigo's und Harzes weissen und blauen Indigo in den grünen Blättern des *Polygonum* enthält, und um so mehr blauen Indigo, je älter sie sind;

3) dass unter dem Einflusse organischer Substanzen der blaue Indigo in den wässrigen Auflösungen auf den farblosen Zustand zurückgeführt wird, ohne dass die natürliche Verbindung zerstört wird.

Die Präexistenz einer Verbindung von Indigblau und Harz in den Blättern des *Polygonum* wird offenbar dadurch bewiesen, dass man sie aus den frischen Blättern vermittelst des Aethers abscheiden kann, und durch Hrn. Turpin's Güte bin ich in den Stand gesetzt, genau die äussere Beschaffenheit derselben anzugeben.

Wenn man reinen Aether auf frische Blätter des *Polygonum* bringt, so erhält man eine Flüssigkeit von einem zarten Blau, die, in eine weite Schale gegossen, bei freiwilliger Verdunstung die natürliche Verbindung in Gestalt eines gelblichen, in Aether löslichen Rückstandes lässt, welcher die Eigenschaften der ursprünglichen Aethertinctur zeigt.

Wenn man, statt die Blätter mit Aether direct zu behandeln, sie mit Wasser behandelt und nachher die wässrige Flüssigkeit mit Aether schüttelt, so erhält man eine Auflösung in Aether, welche dieselben Eigenschaften wie die erste aus den Blättern bereitete Tinctur zeigt. Bei der freiwilligen Verdunstung lässt diese ätherische Flüssigkeit die natürliche Verbindung rein zurück; denn in diesem Falle kann sie keine Spuren von Chlorophyll enthalten, wie der directe Aetherauszug der Blätter. Auch zeigt sie unter dem Mikroskope auf das Genaueste reguläre Formen.

Sobald wir nun wissen, dass durch das erste Waschen mit Aether die natürliche Verbindung entzogen wird, so wissen wir auch, dass sie aus Indigblau und rothem Harze besteht, denn

Das Mittel zweier Analysen gab mir nur $\frac{1}{100}$ [illegible]
reines Indigblau. [illegible] von

Diess ist das Resultat, welches ich von [illegible]
unter dem Himmelsstriche von Paris angebaut [illegible] m be-
Ich hätte gewünscht der Vergleichu[illegible] einigen
der Pflanzen von verschiedenen Orten [illegible] rleidet sie
Aber einerseits war das *Polygonum* [illegible] säuren äus-
pflanzt worden, andererseits war d[illegible] sie aber der
ich Verschiedenheiten in dem G[illegible] n, so zeigen
muthen begann, bereits zu w[illegible] So wird durch
weiter fortzusetzen. [illegible] iver. Die Säure
[illegible] dass sie den In-
[illegible] natürliche Verbin-

Da die chemisc[illegible] eren Säuren, z. B. Schwe-
nur hinsichtlich d[illegible] äure, mit der Aethertinctur zu-
bietet, so begre[illegible], so zersetzen sie dieselbe, indem sie
Hauptproduct [illegible] fallen. Indessen reagiren diese concentrirten
den muss. [illegible] auf das so zertheilte Indigblau, und auf das Blau folgt
der org[illegible] welches in's Rothe übergeht. Die Alkalien reagiren eben
lichke[illegible] wie die Säuren auf die Aethertinctur. So nimmt z. B. die
ser [illegible] Aethertinctur, mit Kali in Alkohol zusammengebracht, sogleich
r [illegible] eine so dunkle Farbe an, dass die Flüssigkeit undurchsichtig
scheint. Die anderen starken Alkalien, wie Natron und Ammoniak, verhalten sich eben so wie Kali. Die schwächeren Alkalien, wie die kohlensauren Alkalien, Kalk und Magnesia, reagiren auf die Aethertinctur wie die starken Basen, blos dass die Intensität im Verhältniss zu der geringen Stärke des Alkali's abnimmt.

Der wässrige Aufguss der frischen Blätter des *Polygonum* besitzt dieselben Eigenschaften wie die Aethertinctur. Nur sind in diesem Falle die Reactionen nicht so rein, d. h., wenn man beim Zutritte der Luft einen wässrigen Aufguss durch eine Säure oder ein Alkali zersetzt, so erhält man wohl einerseits einen das Indigblau enthaltenden Niederschlag und andererseits eine Flüssigkeit, worin sich das rothe Harz befindet, aber in diesem Falle fallen die im Wasser aufgelösten organischen Substanzen entweder mit dem Indigblau nieder, oder bleiben mit dem Harze in der Flüssigkeit gemengt. Die Abscheidung der natürlichen Verbindung durch Schütteln der wässrigen Flüssig-

Digitized by Google

...r lässt uns keinen Zweifel an ihrem Vorhanden-
...ssigen Flüssigkeiten mehr übrig.

...ndigo's in der natürlichen Verbindung.

...chen mit Aether reicht, wie ich sagte, ... die natürliche Verbindung zu entziehen. ...venn es mit Ausschluss der Luft vor- ...gefärbte Flüssigkeit, um so dunkler,

... durch Alkalien oder Säuren zer- ...digo fallen, aber im Verhältniss ... aus sehr jungen Blättern be- ...ssigkeit kaum einen Absatz giebt, ...r alten Blättern bereitete weit mehr fallen ...erden später noch sehen, dass eine mit erbleich- ...lättern bereitete Tinctur ganz farblos ist und beim Ausschlusse der Luft durch die Reagentien kein Blau giebt.

Das Indigblau muss daher, wenn es niederfallen soll, sich im blauen Zustande befinden oder in denselben übergehen, und weil alle diese Flüssigkeiten, welche, wie wir sahen, verschiedene Niederschläge geben, beim Zutritte der Luft auf gleiche Weise gefällt werden, so befindet sich das Indigblau in zwei Zuständen darin, und aus der Natur der Niederschläge erhellt, dass sie im Verhältniss der Entwickelung der Blätter, welche die Auszüge gegeben haben, blauen Indigo enthalten, so dass die zur Reife gelangten Blätter dasselbe fast ganz im blauen Zustande enthalten.

Auf diese Weise kam **Robiquet**, als er schöne Blätter des *Polygonum* ausgezogen hatte, zu der Annahme, dass das Indigblau im blauen Zustande darin existire. Denn gewiss Niemand wird glauben, dass dieser beim Auflösen in Aether entzogene Stoff sogleich Sauerstoff mitten in einem so desoxydirenden Auflösungsmittel absorbiren könne. Diese Erfahrung scheint keinen Zweifel mehr übrig zu lassen. Wenn es in-

*) Jeder, welcher *Polygonum* wachsen sah, bewundert die je nach dem Maasse der Entwickelung dieser Blätter sich einstellende dunkle Färbung derselben. Diese Farbe beweist schon die Anwesenheit des Farbstoffes.

dessen wahr ist, dass der Indigo sich im blauen Zustande im *Polygonum* befindet, wie soll man sich das erklären, dass man frischen Blättern durch blosses Maceriren in Wasser gleichfalls allen Indigo entziehen kann, da doch bei einer im verschlossenen Gefäss mit einem nicht lufthaltigen Wasser vorgenommenen Maceration nur eine dunkelgelbe Färbung eintritt und ohne Zutritt der Luft durch die chemischen Agentien durchaus keine Färbung und kein Niederschlag erfolgt? Endlich lässt sich nicht die Nothwendigkeit eines fortgesetzten Schlagens, damit der Indigo seine natürliche Beschaffenheit annehme, einsehen. Diese beiden Bemerkungen scheinen einander zu widersprechen und müssen auf ganz entgegengesetzte Schlüsse leiten. Man muss sich aber wohl merken, dass nicht freier Indigo es ist, den wir auflösen, sondern die natürliche Verbindung des Indigblaues und des Harzes. Diese Verbindung löst sich nach unserer Annahme in Wasser auf, wobei sie unter dem Einflusse der in dem *Polygonum* existirenden organischen Substanzen eine Desoxydation erleidet. Diese natürliche Verbindung, welche gewissermaassen in Folge dieser Desoxydation inniger wird, erfordert, um die Trennung ihrer Bestandtheile zu bewirken, das Einwirken kräftiger Agentien und besonders der Säuren und Alkalien. Ferner muss, wie wir sahen, die Wirkung der Luft dieser trennenden Kraft zu Hülfe kommen, um die Abscheidung des Farbstoffes völlig zu bewirken, und diese Fällung erfordert, um vollständig zu sein, viel Zeit. Dagegen erfolgt sie mit Aether augenblicklich, weil in diesem Falle der Farbstoff nichts aus der atmosphärischen Luft zu schöpfen braucht, aber auch, weil er in Auflösung damit nur das rothe Harz entzieht, während er in den wässrigen Macerationen von vielen anderen Substanzen begleitet ist. Diess sind die organischen Stoffe, welche später der Eigenschaft des Indigo's als Handelsproduct Eintrag thun.

Es fragt sich, ob die in den wässrigen Auflösungen des *Polygonum* existirenden organischen Stoffe hier die Rolle spielen, welche man bei der Desoxydation des Indigblaues unter dem Einflusse organischer Substanzen beobachtet. Einige sehr bekannte Beispiele können meiner Vermuthung zur Stütze dienen. So können in den Waidküpen Krapp, Kleien, Stroh oder Wau das schwefelsaure Eisenoxydul ersetzen und den In-

Digitized by Google

digo in den Alkalien löslich machen. Eine ähnliche Desoxydation geht alle Tage auf dem Lande in Frankreich vor. Die Bauern machen da ihre blauen Färbungen selbst, indem sie in das alkalische Wasser der alten Laugen gepulverten Indigo bringen. Sie vergraben die Küpen in den Dünger. Hier führen die in der Lauge enthaltenen organischen Substanzen, durch die Temperatur des Düngers unterstützt, unter dem alkalischen Einflusse den Indigo auf den weissen und daher löslichen Zustand zurück, d. h. man erhält auf diese Weise färbende Küpen. Und doch befindet sich der Indigo da in weit ungünstigeren Umständen als in der Pflanze, wo er in einem Zustande äusserster Zertheilung existirt, worin er alsdann leicht Modificationen erleiden kann.

Uebrigens löst sich nicht das Indigblau in Wasser auf, sondern die erwähnte natürliche Verbindung. Es scheint selbst, dass diese natürliche Verbindung des Indigblaues und Harzes ursprünglich farblos ist; denn Hr. Vilmorin, der Sohn, theilte mir eine sehr merkwürdige Thatsache mit, der ich einige Ausdehnung gegeben habe und welche einen ziemlich deutlichen Beweis davon giebt. Dieser geschickte Beobachter liess *Polygonum* an einem dunkeln Orte wachsen. Da die von dem Ständgel abgetrennten und dem Lichte ausgesetzten Stengel beim Trocknen blau wurden, so schloss Vilmorin daraus, dass der Indigo in den erbleichten Blättern enthalten sei, aber sich im weissen Zustande darin befinde. Wir wiederholten diesen Versuch und behandelten die erbleichten Blätter ausserdem mit Aether. Die Flüssigkeit war beim Ausschlusse der Luft farblos, es zeigte sich keine Färbung, selbst unter dem Einflusse chemischer Agentien, welche den Indigo daraus abscheiden können. Wurde aber der Luft der Zutritt gestattet, so gaben dieselben Agentien die Anwesenheit des Indigblaues durch die Entwickelung der blauen Farbe in der ätherischen Auflösung zu erkennen. Diese Beobachtung schien mir um so interessanter, als sie nach meiner Ansicht einen sehr einleuchtenden Beweis von der Präexistenz dieser Verbindung von farblosem Indigo und Harz gab. Man scheidet daher in diesem Falle, wie bei dem Maceriren in Wasser, den Indigo nur dadurch, dass man seine Zuflucht zur kräftigen Wirkung der durch den Zutritt der Luft unterstützten Reagentien nimmt.

Digitized by Google

Wirkung der Gase auf die Auszüge der frischen Blätter des Polygonum in Aether und Wasser.

Ich fand, dass, wenn ich die Aethertinctur der Blätter des *Polygonum* unter Quecksilber brachte, um sie vor dem Zutritte jedes Gases zu bewahren, eine gekochte und wieder erkaltete Kaliauflösung sie im verschlossenen Gefäss um so mehr färbte, je älter die dazu verwandten Blätter waren.

Diese Reaction ist ganz dieselbe, mag man nun den Zutritt jedes Gases bei der Operation ausschliessen, oder reinem Stickstoffgase oder der Kohlensäure den Zutritt dabei gestatten. Wenn man aber, statt so, wie angegeben wurde, zu verfahren, an der Stelle dieser Gase sich des Sauerstoffes bedient, alsdann folgt die Reaction sogleich und ist ganz dieselbe, mag man nun junge, reife oder selbst erbleichte Blätter anwenden. Die im verschlossenen Gefäss bereiteten wässrigen Auszüge zersezzen sich unter dem Einflusse der Säuren oder der Alkalien bei Anwesenheit von Stickstoffgas und Kohlensäure nicht; aber beim Zutritte des Sauerstoffes werden diese Auflösungen sogleich zersetzt. Das Blau zeigt sich darin mit einer solchen Intensität, dass sie schwarz erscheinen, und die Fällung erfolgt bald darauf. Die so eben erwähnten Reactionen zeichnen sich dergestalt aus, dass man unmöglich mehr an dem alleinigen Einflusse des Sauerstoffes zweifeln kann.

Zustand des Indigo's in den trocknen Blättern und in dem Breie der frischen Blätter.

Ganz überraschend und dem *Polygonum* eigenthümlich ist es, dass durch das blosse Trocknen der Farbstoff dergestalt maskirt wird, dass die bei anderen indigohaltigen Pflanzen angewandten Verfahrungsarten zum Ausziehen bei dieser Pflanze unzureichend sind. Daher ziehen Wasser, Alkohol und selbst Aether keinen Theil Indigblau aus. Bei welcher Temperatur man auch diese verschiedenen Vehikel anwendet, auch die Gährung ist ohne Wirkung. Man kann sogar seine Zuflucht zu den stärkeren Agentien nehmen, ohne dass der Farbstoff sich mehr demaskirt. Daher entzieht die Schwefelsäure, welche eine so grosse Verwandtschaft zum Indigo besitzt, den getrockneten, gepulverten und von jeder löslichen Substanz durch wässrige und

Digitized by Google

alkalische Decocte befreiten Blättern des *Polygonum* keinen Theil davon. Jedoch besteht der Farbstoff, welchen man für zerstört halten könnte, selbst nach der kräftigen Reaction der Schwefelsäure, immer noch darin. Davon kann man sich durch die Küpe überzeugen, d. h. indem man das auf diese Weise ausgezogene Pulver mit einem gehörig durch Wasser verdünnten Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kalk bei einer Temperatur von 30—40° macerirt. Nach einem gehörig langen Maceriren bedeckt sich die Oberfläche mit blauen Blumen, und beim Umrühren nimmt der sich bildende Schaum eine blaue Farbe an. Wird die Flüssigkeit filtrirt und mit Kohlensäure gesättigt, so scheidet sich Indigo, mit kohlensaurem Kalke gemengt, ab, welchen letztern man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure entfernen kann.

Diese Resultate beweisen ganz bestimmt, dass der Farbstoff beim blossen Trocknen der Blätter eine so innige Verbindung eingegangen ist, dass er verschiedenen Agentien einen fast unüberwindlichen Widerstand entgegensetzt. Aber ausserdem bieten sie uns einen neuen Beweis von der Präexistenz des Farbstoffes als Indigblau dar, weil das einzige Mittel, ihn den Auflösungsmitteln zugänglich zu machen, darin besteht, desoxydirende Körper anzuwenden. Es fragt sich aber, woher es kommt, dass die Reagentien, welche die Entziehung des Farbstoffes mit solcher Geschwindigkeit bei frischen Blättern bewirken, nicht die geringste Menge desselben entziehen, wenn sie sich in trocknem Zustande befinden. Man muss durchaus annehmen, dass in diesem Falle, wie in dem, wo die Pflanze zerrieben wird, sich Alles vermengt, und dass der Farbstoff, da er mit der Pflanzenfaser sich zusammen befindet, sich damit verbindet und sie auf dieselbe Weise färbt, als wenn man ein Zeug in die Küpe taucht. Man erinnert sich, dass in dem von Robiquet angeführten Versuche *) dieser Chemiker zeigte, dass der Saft der frischen Pflanze nach dem Auspressen und Filtriren nicht merklich Farbstoff enthält, dass aber, wenn man das auf dem Filter sich absetzende grüne Satzmehl mit Alkohol behandelt, welcher das Chlorophyll auflöst, man einen blauen Rück-

*) *Comptes rendus* der Academie.

stand erhält, welcher das Indigblau eben so schwer abgiebt, wie ein Stück durch Indigo gefärbter Zeug. Es wird daher in diesem Falle eine wirkliche Färbung, wie bei dem Trocknen, erzeugt. In beiden Fällen fand eine Annäherung, Berührung und Verbindung des Farbstoffes mit der Pflanzenfaser statt, und wir begreifen leicht, dass die natürliche Verbindung des Indigblaues und des Harzes, welche während des Actes der Vegetation in besonderen Zellen und ausser Berührung mit dem Zellgewebe enthalten ist, allmählig beim Trocknen mit diesem in Berührung kommt und sich endlich darin absetzt.

Diese Verwandtschaft der Pflanzenfaser zu den Farbstoffen ist so gross, wie die Färber recht wohl wissen, dass, wenn ein z. B. mit Krapp gefärbter Stoff in dem Bade über dem Rückstande stehen bleibt und erkaltet, letzterer dem Zeuge Farbstoff entzieht und die Färbung schwächt.

Schlüsse.

Nach Allem, was ich so eben angeführt habe, glaube ich mich zu folgenden Annahmen hinreichend berechtigt:

1) dass das Indigblau in den Blättern des *Polygonum* fertig gebildet existirt, nicht frei, sondern mit dem rothen Harze verbunden;

2) dass diese normale Verbindung durch die Mineralbasen und Mineralsäuren zerstört wird, während die organischen Säuren sie nicht angreifen;

3) dass bei der Entstehung des Blattes das Indigblau darin in weissem Zustande existirt, dass es aber unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes in den blauen Zustand übergeht;

4) dass die grünen Blätter farblosen und blauen Indigo enthalten, und um so mehr blauen, je älter sie sind;

5) dass der Aether die normale Verbindung auflöst, ohne sie in ihrer Zusammensetzung zu modificiren, woher es kommt, dass die Aethertincturen der grünen Blätter immer, selbst beim Ausschlusse der Luft, blauen Indigo fallen lassen, wobei die Menge des Farbstoffes dem Alter des Blattes proportional ist;

6) dass diese Tincturen farblosen Indigo enthalten, weil sie alle beim Zutritte der Luft blaue Niederschläge von derselben Intensität geben;

7) dass, wenn man statt Aether Wasser gebraucht, um die

Digitized by Google

Auflösung der Normalverbindung unter dem Einflusse der organischen Substanzen zu bewirken, der Indigo auf den weissen Zustand zurückgeführt wird, ohne dass die Normalverbindung eine Zerstörung erleidet; auch geben wässrige Auflösungen beim Ausschlusse der Luft keine blauen Niederschläge;

8) dass der Sauerstoff bei der Färbung und folglich beim Fällen des blauen Indigo's allein wirkt, denn die Auflösungen verhalten sich beim Zusammentreffen mit Stickstoff oder Kohlensäure wie beim Ausschlusse jedes Gases *);

9) dass der Indigo sich in trocknen Blättern ganz in blauem Zustande befinde, nicht frei, sondern mit der Pflanzenfaser verbunden;

10) dass in dem Breie der frischen Blätter der Indigo sich ganz in blauem Zustande befindet, und dass der Indigo auch hier, wie in den getrockneten Blättern, gefärbt hat;

11) dass sich der Indigo in dem *Polygonum* nicht in demselben Zustande befindet, wie in den anderen Indigopflanzen, weil letztere auch in getrocknetem Zustande leicht ihren Indigo an Wasser abtreten.

(Fortsetzung folgt.)

VII.
Untersuchung über die Bitumen.

Von

PELLETIER und WALTER.

(*Compt. rend. T. XI. p. 146.*)

I. Die Naphta.

Aus der Untersuchung folgt: 1) dass die natürliche Naphta nicht aus einer einzelnen Substanz besteht, sondern aus mehreren öligen Verbindungen und einer festen gebildet wird;

2) dass diese feste Substanz Paraffin ist, welches darin fertig gebildet vorkommt;

---

*) Colin hat gezeigt, dass Kohlensäure auf die wässrigen Aufgüsse von *Polygonum* reagire. Aber die Reaction fing sich bei seinem einzigen Versuche nur erst nach einem einmonatlichen Zusammensein zu zeigen an.

3) dass die öligen Verbindungen Kohlenwasserstoffe sind;

4) dass man unter diesen 3 bestimmt verschiedene und sich charakterisirende unterscheiden kann: die Naphta, das Naphtën und das Naphtol;

5) dass die Naphta durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

C_{14}	=	1071,28	86,8
H_{26}	=	162,50	13,2
		1233,78	100,0.

Die Dichtigkeit des Dampfes ist 3,39 durch Rechnung und 3,40 durch den Versuch gefunden;

6) dass das Naphten durch die Formel $C_{16}H_{32}$ ausgedrückt werden kann:

C_{16}	=	1224,32	85,9
H_{32}	=	200,00	14,1
		1424,32	100,0.

Die Dichtigkeit des Dampfes ist 3,92 durch Rechnung und 4,0 durch den Versuch gefunden;

7) dass dieser Körper das vierte Glied in der Classe der Kohlenwasserstoffe ausmacht, welche mit dem Methylen beginnen und mit dem Ceten endigen:

$C_2 H_4$	Methylen,
$C_4 H_8$	ölbildendes Gas,
$C_8 H_{16}$	Oelgas,
$C_{16} H_{32}$	Naphta,
$C_{32} H_{64}$	Ceten;

8) dass das Naphtol folgende Formel besitzt:

C_{24}	=	1834,44	86,9
H_{44}	=	274,55	13,1
		2108,99	100,0;

9) dass das Naphtol und namentlich das Naphten mit Chlor, Jod und Brom Verbindungen liefern, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen;

10) dass die natürliche Naphta in Betracht ihrer Zusammensetzung und ihrer Bestandtheile betrachtet werden muss als ein Product der Einwirkung der Hitze auf Stoffe, vermuthlich vegetabilischer Natur, dass man aber doch annehmen kann, dass diese Hitze niemals die Rothglühhitze überstiegen hat.

Digitized by Google

VIII.

Ueber morpholithische Bildungen, zur Erklärung der Bildungsgesetze der Augen- und Brillensteine aus dem Kreidefelsen von Oberägypten.

Von

EHRENBERG.

(Aus den Berichten der Berl. Acad.)

Aller wissenschaftlichen Wahrscheinlichkeit nach spielt nur das organisch Freie, auch der Mensch, die übrige Natur nicht, und in jeder Form der Natur ist ein tiefer Ernst, ein festes Gesetz.

Die Alten sprachen viel von Naturspielen als Bildungsversuchen von allerlei Formen aus erdigen Substanzen oder Steinen. Man schied damals die wirklichen versteinerten und fossilen Ueberreste von Organismen nicht von anorganischen Gebilden und hielt alle für unvollendete Entwickelungs-Bestrebungen der mütterlichen Erde. Diese Ideen haben sich geändert. Aber auch jetzt noch pflegen Naturforscher von anorganischen und organischen Naturspielen zu sprechen und Curiositätensammler vielerlei dergleichen anorganische Formen als interessante Merkwürdigkeiten aufzuhäufen. Nicht selten sind solche, oft nur durch Abschleifen, Bruch, Spaltung oder irgend eine äussere Einwirkung entstandene curiose Steingebilde und deren Sammlungen ohne alles wissenschaftliche Interesse, und die Phantasie der Sammler schafft und vervollständigt die Formen häufig so, wie die bekannten Figuren, welche die Wolken bilden, die Jedermann anerkennt, aber Jeder sich auf andere Weise phantastisch und subjectiv ausbildet.

Unter den anorganischen wissenschaftlich interessevollen Formen hat man schon seit früher Zeit, und neuerlich mehr als je, die mathematisch regelmässigen, in ihrer Gruppe scharf abgeschlossenen und activ gebildeten Krystallformen ausgezeichnet und scharf beobachtet. Ja, in der neuesten Zeit hat man ihre auffallende Gestalt sogar als von inneren Bildungsgesetzen abhängig erkannt, welche vie der verschiedensten Form-Abänderungen in eine klare genetische Uebersicht bringen und

Digitized by Google

selbst in unförmlichen Fragmenten den Bildungstypus zu erkennen gestatten.

Ausser den Krystallformen giebt es aber noch eine bisher theils unbeachtete, theils unvollständig aufgefasste Reihe von constant wiederkehrenden Formen, welche ein besonderes wissenschaftliches Interesse einschliessen, die eine sehr grosse Anwendung in der Natur zu haben scheint. Die ägyptischen regelmässigen, zuweilen bis 1 Fuss grossen Augen- und Brillen- oder Doppelaugensteine, welche Hr. Ehrenberg mit Dr. Hemprich 1821 in der Wüste bei Dendera in Oberägypten in zahlloser Menge in natürlicher Lagerung und in ihren verschiedensten Entwickelungszuständen entdeckte und sammelte, deren Exemplare er hierbei der Academie vorlegte, veranlassten denselben seit jener Zeit zur Untersuchung ihrer Bildungsgesetze *auf zweierlei Wegen:* einmal *auf analytischem Wege* durch mikroskopische, immer sorfältigere Untersuchung ihrer Structur und mechanischen Bildung, und *auf genetischem Wege* durch Versuche einer künstlichen Erzeugung ähnlicher Gebilde, welches beides bisher noch nicht geschehen war. Auf beiden Wegen haben sich, obschon der Gegenstand lange Zeit unfruchtbar blieb und noch immer schwierig und erst im Anfange seiner Entwickelung ist, doch schon Resultate ergeben, welche für geeignet gehalten wurden, der Academie vorgelegt und deren zwar in der Form nachsichtsvollen, aber in der Sache ernsten Aufnahme empfohlen zu werden.

Schon im Jahre 1836, als der Verf. seine mikroskopisch-analytischen Beobachtungen über regelmässige constituirende Grundformen in erdigen und derben Mineralien mittheilte, sprach derselbe (obwohl nebenbei und zurückhaltend) von der bei vielen Mineralien vorkommenden Erscheinung regelmässiger sichtbarer *Anordnung* gewisser sehr kleiner solcher Grundkörperchen zu Gliederstäbchen und Ringen, welche theils an eine Polarisation kleinster Theilchen als lineare Aneinanderreihung erinnern, wie beim Kalkguhr und Meerschaum, theils eine in Kreisen und Spiralen mehr oder weniger abschliessend wirkende Kraft anzeigen, wie bei der Porcellanerde und der Kreide. Die fortgesetzten mikroskopischen Nachforschungen über diese Verhältnisse haben noch weitere Resultate ergeben, und jene regelmässigen Körperchen der Kreide, welche zuerst nur *gekörnte*

Digitized by Google

Blättchen genannt wurden, sind schon in des Verfassers späteren Vorträgen *über die Kreidebildung durch mikroskopische Organismen* mit dem besondern und bezeichnenderen Namen der *Krystalloïde* benannt worden.

Eine glückliche erneuerte mikroskopische Untersuchung der ägyptischen geformten Steine liess nun den Verfasser erkennen, dass auch diese Bildungen wohl offenbar den Kaolin- und Kreidekörperchen ähnliche, nur verhältnissmässig riesenhaft grosse Erscheinungen sind, welche von vermuthlich derselben Kraft wie jene Kreidekörperchen, nur mit viel gröberem Material gebildet werden. Es lassen sich nämlich bei den ägyptischen zoll- und fussgrossen Ring-, Scheiben- und Kugelbildungen sogar Kreidethiere (z. B. häufig *Textilaria globulosa*) erkennen, welche als Kalkschalen unaufgelöst mit in den Process der Formbildung einverwebt und der ringartig ordnenden Kraft gefolgt sind. Anders ist die Erscheinung der in den Feuersteinen und auch in den ägyptischen Jaspisen hier und da *eingeschlossenen* Polythalamien. Diese sind nicht mehr die Körperchen selbst, sondern durch einen chemischen unbekannten Process veränderte Verkieselungen *der Form*. Die sichtlich erhaltenen kleinen kalkartigen Thierschalen in den concentrischen von Säuren auflöslichen Lagen der geformten ägyptischen Steine zeigen, wie es scheint, sehr deutlich an, dass der ordnende Process ursprünglich kein zerlegender und neu zusammenfügender, kein chemischer und kein sich allmählig langsam und continuirlich ausbreitender, sondern nur ein ruhig mechanisch ordnender war. Unregelmässig können wohl bei chemischen Processen gewisse gleichartige Theile unverändert mitten in der veränderten Hauptmasse, wie Mehl in Teig; Kreide in Feuerstein, eingeschlossen bleiben, und so giebt es auch zuweilen eingeschlossene fremde Stoffe in Krystallen; allein regelmässig in gleichartigen Bildungsrichtungen geordnete heterogene Theile sind offenbar ein eigenthümlicher und wichtiger Charakter jener Gebilde, bei denen auf eine höchst auffallende Weise durch eine, von der ordnenden verschiedene, nachfolgende besondere Thätigkeit freie concentrische und unter sich verbindungslose Steinringe gebildet werden, zwischen denen abwechselnd concentrische Kalklagen mit ihren Kreidethierchen befindlich sind, wodurch Formen mit

Digitized by Google

festem Kern und freien, aber festen Ringen entstehen, die der Form nach an den Saturn mit seinen Ringen erinnern.

Bei diesen Untersuchungen lag es nahe, die längst bekannten, unter den Namen der Thon-, Mergel- und Kalknieren oder auch der Imatrasteine aufgezeichneten anorganischen Gebilde zu betrachten, welche oft ähnliche und sehr bestimmte Formen haben, die man aber bisher und besonders in der schärfer unterscheidenden neuesten Zeit von der Krystallographie als amorphe Gebilde ausgeschlossen und auch in der Versteinerungskunde unberücksichtigt gelassen hat, die nur in mineralogischen Handbüchern neben den gleichartigen derben Steinen mit erwähnt oder in geologischen Schriften, ihrer zuweilen vorkommenden ansehnlichen Lager halber, abgehandelt worden sind, wo man dann hr Bildungsmoment entweder den allgemeinsten Anziehungskräften zurechnete oder gar nicht erläuterte. Die Tropfsteinbildung und Rogensteinbildung scheint man am meisten mit jenen Erscheinungen, jedoch weniger glücklich, verbunden zu haben, allein es sind auch schon von Sedgwick die sehr ausgedehnten Kalknierenlager in der Nähe von Sunderland, als der Tropfsteinbildung fremd, richtig bezeichnet worden. Es sind deutliche. glaskopfartige Bildungen.

Nach einer andern Ansicht haben hochzuachtende Mineralogen eine Gruppe der Krystalloïde neben den Krystallen annehmbar gefunden, in welcher sich das Draht-, Zahn-, Haarförmige, Gestrickte und Dendritische, das Getropfte, Traubige, Nierenförmige und Röhrenförmige vereint in eine systematische Uebersicht bringen lasse, während das Sphäroïdische die Folge der allgemeinen Anziehungskraft sei, das Stalactitische aber diess mit Adhäsion und Krystallisation gemischt erkennen lasse. Wieder andere Gelehrte haben, die Krystalle scharf absondernd, alle übrigen Formen als Nüancirung amorpher Bildung zusammengefasst.

Sehr auffallend ist die neueste, vor wenig Monaten in Petersburg in den Schriften der Academie publicirte Ansicht, wo ein berühmter Academiker aus reichen Sammlungen der Imatrasteine den Schluss zieht, dass sie als eine besondere ausgestorbene Familie schalenloser Mollusken der einfachsten Organisation anzusehen sein dürften, die man *Imatras* nennen solle.

Zuerst berichtete nun der Verf. über das seinen Beobach-

Digitized by Google

tungen zum Grunde liegende Material. Die erste Basis geben die schon berührten ägyptischen Steingebilde des oberägyptischen Kalksteines, die in Kugel-, Augen- und Doppelaugen- oder Brillenform sich in einer horizontalen schmalen Mergellage mitten im Kalkfelsen bei Dendĕra in grosser Menge fanden. Es sind theils regelmässige Kugeln bis zu 1 Fuss im Durchmesser, meist 3—4 Zoll dick und zahlreich beisammen, grossen Massen von Kanonenkugeln gleichend, theils sind es mehr oder weniger platte, regelmässig runde Scheiben mit kugelförmigem augapfelartigem Kern und concentrischen Wülsten und Ringen, theils auch verbundene Doppelscheiben in Form von Brillen. Die verschiedensten Zwischenformen und Uebergänge waren zahllos vorhanden, aber andere Formen gab es nicht.

Aehnliche Gebilde beobachtete der Verf. auch wiederholt einzeln zwischen den Feuersteinen der Kreide von Rügen, und eine ziemlich regelmässige, den Imatrasteinen analog, einer liegenden ∞ gleich gebildete Sandsteinformation sah er im königlichen Mineraliencabinet aus dem Muschelkalke bei Oberstreblitz, so wie eine bis 7 Zoll im Durchmesser führende schwarze Kugel aus dem Steinkohlengebirge im Ruhrthal, die sich in dem Cabinet des königlichen Oberbergamts befindet.

Die neueste umständliche Beschreibung der finnländischen Imatrasteine vom Wasserfalle gleiches Namens gab ihm, sammt Ernst Hoffmann's früheren Bemerkungen darüber, ein ziemlich umfassendes deutliches Bild dieser Gestalten, deren Ansicht ihm jedoch bisher nicht vergönnt war.

Eine überaus interessante und lehrreiche Sammlung solcher regelmässigen Formen erhielt er im vorigen Jahre von Hrn. Dr. Wilander aus Tunaberg in Schweden, welche derselbe auf seiner Reise zur Berathung über ihr Wesen mit nach Berlin brachte und die er, als er den Verf. mit diesen Untersuchungen eifrig und fruchtbar beschäftigt fand, ihm auf das Liberalste zur Disposition überliess. Diese Tunaberger Mergelgebilde sind wohl die vollkommensten und auffallendsten unkrystallinischen aber regelmässigen Steinbildungen, welche bisher bekannt geworden sind. Nach Wallerius und Linné nennt man in Schweden dergleichen Bildungen *Malrekor* oder *Näkedbröd*, und es sind vereinzelte ähnliche Dinge, als *Tophus Ludus* und *Marga porosa*, von Linné und dessen Herausgeber Gmelin noch 1779

Digitized by Google

und 1793 mit sehr heterogenen Körpern systematisch verzeichnet worden. Die Tunaberger Formen sollen erst seit etwa 2 Jahren bekannt sein. Sie finden sich bei der Fadamühle in einem Lager von feinem blauem Thon und sind thierisch-organischen Gebilden in der Form oft überraschend und höchst auffallend ähnlich, so dass die Idee von versteinerten Mollusken gar wohl aufkommen kann.

Von Hrn. Dr. Wilander erhielt der Verf. 47 wahrscheinlich aus vielen Tausenden ausgewählte Exemplare, und überdiess erlaubte demselben der Banquier Hr. Thamnau in Berlin, welcher ebenfalls wohl über 100 Exemplare aus Schweden mitgebracht hatte, die Formen, welche ein besonderes wissenschaftliches Interesse gewährten, davon auszuwählen. Diese reiche Sammlung von Formen und Entwickelungszuständen aus einem und demselben Lager legte der Verfasser ebenfalls der Classe vor.

Weit zahlreicheres Material gab überdiess dem Verf. die mikroskopische Nachforschung über die ersten Bildungserscheinungen anorganischer Formen, und diess ist auch der Theil des Materials gewesen und geblieben, welcher entscheidend für das Urtheil wurde. Schon seit einer längern Reihe von Jahren sind diese Beobachtungen vorbereitet und festgesetzt worden, wie denn auch schon 1836 einige der auffallenderen neuen Beobachtungen über Krystallbildungen in Poggendorff's Annalen mitgetheilt worden sind.

Es ist nun das Resultat der Beobachtung dieser Formen und der analytischen Untersuchungen gewesen, dass der Verf. zuerst ein Zerfallen der sämmtlichen anorganischen *geformten* Erscheinungen, die man von den Krystallen ausschliesst, in mehrere, sich streng sondernde Gruppen erkannte.

Eine Gruppe der sogenannten unklaren oder amorphen Bildungen umfasst die dendritischen, haarförmigen und stalactitischen, so wie die strahligen glaskopfartigen Bildungen ohne Kern und die strahligen oolithischen Bildungen mit fremdartigem Kerne als *wirkliche* zusammengesetzte Krystallbildungen, die sich zu einfachen Krystallformen verhalten wie Polypenstöcke zu einfachen Polypen, wo in beiden Fällen die Einzelformen gar keine Aehnlichkeit mit den Gesellschaftsformen haben und umgekehrt. Jene Bildungen sind mikroskopisch bald

Digitized by Google

leichter, bald schwerer zu analysirende Anhäufungen kleiner, mehr oder weniger vollständig ausgebildeter Krystalle nach gewissen in einigen Fällen erkennbaren und schon nachgewiesenen Gesetzen, die denen der Pflanzenbildung durch Knospentrieb an Variation und an Regelmässigkeit gleich sind. Diese sämmtlichen Formen sind keine Krystalloïde, sondern *Krystallstöcke* oder *genetisch zusammengehäufte wirkliche Krystalle*, deren gedrängte Bildungen gemeinhin Drusen genannt werden, wenn die Krystalle leicht sichtbar sind und deren laxere feinere Formen sich als moos-, strauch- und baumartige, dendritische Bildungen u. s. w. ergeben.

Ganz anders als diese genannten Formbildungen verhalten sich die ägyptischen Morpholithe sammt den finnländischen Imatrasteinen und den schwedischen Malrekorsteinen. Letztere haben weder eine centrale Strahlung, noch eine auf parallele Bildungsebenen beziehbare Entwickelung. Sie haben dagegen deutlich einen festen und sehr häufig wiederkehrenden Cyclus der Formbildung, eine offenbar *active* Entwickelung der *Gestalt* nach festen Gesetzen und zuweilen, vielleicht immer, wie die Tunaberger Formen, nach mehreren Bildungsaxen. Nicht eine Spur von organischer Bildung, so sehr es auch beim ersten Anblicke der Form den Schein hat, findet sich an irgend einem der wunderbaren schwedischen Morpholithen, so wenig als an den sehr zahlreich beobachteten ägyptischen; aber überaus deutlich erkennt man bei jenen ein die Form bedingendes, oft abwechselndes Ueberwiegen der Thätigkeit verschiedener Bildungsaxen. Gewöhnlich sind zwei solche Entwickelungsrichtungen des Bildungsgesetzes anschaulich, eine *concentrische* (bald einseitige horizontale, welche Nieren oder Scheiben, bald allseitige, welche Kugeln bildet) und eine *lineare*, vom Centrum der ersten mit ausgehende. Gewöhnlich sind auch entweder beide Thätigkeiten an Kraft ziemlich gleich, oder eine derselben ist sehr überwiegend. Daher mag es wohl kommen, dass bei Weitem die Mehrzahl dieser Morpholithe sich (durch überwiegende Thätigkeit der linearen Entwickelungsrichtung) eiartig und spindelförmig oder (durch überwiegende Thätigkeit der concentrischen Richtung, oder auch durch Gleichheit beider Thätigkeiten) scheibenförmig oder kugelartig zeigt und ohne Auszeichnung ist; wie denn unter 100 Tunaberger Morpholithen nur 1—2

sich auszeichnende sein sollen. Wird dagegen in den seltnen Fällen eine der beiden Bildungsaxen *abwechselnd* überwiegend thätig, so entstehen längliche Gebilde mit scheiben- oder kugelartigen Umhüllungen oder Anschwellungen in der Mitte, oder auch kugelige Gestalten mit 1 oder auch mit 2 entgegengesetzten zungenartigen Vorsprüngen. Nur selten sind 3 solche Anhänge vorgekommen, noch nie aber 4. Eine besondere Beachtung verdient auch die häufige Entwickelung *eines* neuen Bildungscentrums an einem der beiden Enden der linearen Bildungsaxe, dessen Längsrichtung immer im rechten Winkel die erstere schneidet. Hierdurch entstehen häufig kopf- und schnabelartige Erweiterungen am Ende der Längsaxe, die nicht zufällig einmal, sondern wiederholt und constant Formen hervorbringen, welche zuweilen ganz einem Vogel mit Kopf, Hals, Schwanz und zusammengefalteten Flügeln oder einer Schildkröte gleichen, oder, wo sich die neue Form ganz entwickelt, einen Hammer darstellen. Hierzu kommt, dass in diesen so auffallenden Bildungsprocess nicht selten fremde Dinge, kleine Steine, Granitbrocken u. s. w., wie die Kreidethierchen in den ägyptischen, mit eingewebt sind. Auch finden sich anfangende Formen an zufällig im Thonlager vorkommenden Geschieben und Bruchstücken von Urgebirgsmassen angeheftet, wie in der vorliegenden Sammlung ein Stück Hornblendeschiefer mit grossen Granaten befindlich ist, woran 2 kleine Morpholithe fest sitzen.

Bei den Imatrasteinen hat der Petersburger Beobachter bis 5 an einander gereihte (aus einander entwickelte) Formen beobachtet. Bei den Tunaberger Steinen sind dem Verf. nie mehr als 2 mit einem Anfange zum dritten vorgekommen. Allein in den Mineralienvorräthen des Hrn. Krantz in Berlin fand sich ein gröberes sandsteinartiges Mergelgebilde (aus dem Bergkalk) von Dublin, an welchem man ebenfalls 5 in linearer Fortentwickelung vereinte und mehrere seitliche ähnliche Bildungen erkennt und welches ebenfalls vorgelegt ist. Wie denn überall die Feinheit des Materials die Eleganz und Regelmässigkeit der Form unter übrigens gleichen Umständen sehr zu erhöhen scheint.

Ausser diesen Beobachtungen der Formen und ihrer mikroskopischen Analyse hat der Verf. *genetische* Versuche an chemischen Niederschlägen und Residuen der verschiedensten

Digitized by Google

...zen gemacht, besonders aber hat er sich bemüht, die ...n der Kalkniederschläge mikroskopisch genau zu beach-... Die Hauptergebnisse sind folgende:

Die wahren Kreidekörperchen hat er, wie früher, so auch neuerlich, nicht nachmachen können, allein etwas ähnliche, nur nicht dieselben Gebilde entstehen häufig beim Niederschlagen des kohlensauren Kalkes.

Das Mikroskop zeigte ihm die Entstehung der festen Concretionen im Allgemeinen unter 3 Hauptformen:

Erstens als unbestimmt geformte homogene *glasartige Masse.* Diese Bildung erscheint als ein regelloses, zu rasch abgeschlossenes Aneinanderfügen ziemlich gleichförmiger, sehr kleiner materieller Theilchen.

Zweitens als regelmässig geformte Körperchen, die sich aus sehr viel kleineren materiellen, scheinbar rundlichen Theilchen sichtlich zusammensetzen und verschiedene feste Entwickelungsarten ihrer Form haben, die auch von einer innern centralen Anziehungs- oder Bildungskraft abhängen. Diess ist die gewöhnlichste Erscheinung bei den verschiedensten Niederschlägen und Combinationen. Man hat sie bisher mit der Krystallisation verwechselt. Der Verf. fand sie den vorher abgehandelten grossen Morpholithen ganz analog. Es bilden sich aus einer sehr feinen Trübung zuerst einfache feinkörnige Kugeln, Doppelkugeln, Nieren, Doppelnieren, Gliederstäbe und körnige Ringe, oder auch gelappte und brombeerartige Gestalten. Die ersteren 4 sind einfache Formen, die letzteren haben sich ihm stets in weiterer Entwickelung nicht als einfache, sondern als zusammengesetzte Formen gezeigt. Diese Formenreihe ist es, welche der Verf. *Morpholithe* oder *Krystalloïde* nennt. Sie entsteht durch eine die materiellen Theilchen nur mechanisch ordnende, nicht verwandelnde innere Thätigkeit.

Drittens entstehen Formen mit dem Charakter der parallelen Flächenbildung, welcher die Krystalle auszeichnet. Diese letztere Formbildung ist jenen Beobachtungen nach sehr häufig keine primäre, sondern eine secundäre Bildung, die erst eintritt, wenn die *ordnende* Thätigkeit schon eingewirkt hat, oft auch nicht eintritt. Sie erscheint zuweilen zauberartig rasch, zuweilen schreitet sie sehr langsam fort. Wärme (Feuer) und Wasser scheinen als flüssigmachende Media auf vieles Mate-

rielle sehr gleichartig zu wirken. Beim Eintritt der Krystallisationsthätigkeit verschwinden die Körnchen. Sie ist ein chemischer umwandelnder Process. Nie sah der Verf. einen Krystall sich aus materiellen sichtbaren Körperchen zusammensetzen, allein überaus häufig und so oft er es suchte, sah er ein plötzliches, fast wunderbares Umwandeln von kleinen Morpholithen oder Krystalloïden in entweder einfache oder viele Krystalle, je nachdem diese selbst einfach oder beerenartig vielfach gebildet waren. Diese plötzlichen Umwandlungen sind auch schon von anderen Beobachtern in anderen Verhältnissen erkannt worden, und das erst saffrangelbe gekörnte, dann plötzlich dendritisch krystallisirende hochrothe chlorisatinsaure Bleioxyd, welches Hr. Prof. Erdmann neuerlich aus chlorisatinsaurem Kali und essigsaurem Bleioxyd dargestellt hat, giebt wohl das eleganteste, Jedem zugängliche Beispiel dieser auffallenden Vorgänge. Ob irgendwo Krystalle entstehen und entstehen können ohne vorhergegangene krystalloïdische mechanische Anordnung der Theilchen, bleibt dahingestellt.

Ob alle diese Erscheinungen der allgemeinen Anziehungskraft untergeordnet sind oder nicht, oder ob, wie Hr. Faraday nicht undeutlich ausspricht, die Elektricität das allgemeinere, über Chemie, Magnetologie und selbst viele Thätigkeiten des Thier- und Pflanzenlebens herrschende Princip ist, sollte hier nicht untersucht werden; allein wenn eine Nüance der allgemeinern bildenden Kraft sich als Krystallisationskraft zu erkennen giebt, so würde sich ihr wohl eine krystalloïdische oder morpholithische Kraft zur Seite stellen. Die Absicht des Verf. war hauptsächlich auf die merkwürdige Reihe und den Zusammenhang der oben erwähnten Erscheinungen lebhaft aufmerksam zu machen, zumal die krystalloïdischen Bildungen einen nicht unbedeutenden Antheil am körnigen Gefüge derber Gesteinsmassen haben dürften, welche nicht zur Krystallisation gelangten.

Besondere Mühe hat sich der Verf. noch gegeben, irgendwo die Bildung isolirter Ringe um ein festes Centrum in ihrer Entstehung zu belauschen. Es gelang ihm nach vielem vergeblichen Bemühen doch wirklich beim Schwefel. Wenn er auf einem gewöhnlichen Objectivglase Schwefelblumen mit Oel überzog, so schossen bald Schwefelkrystalle um die Körnchen

Digitized by Google

und zehrten sie oft auf. In anderen Fällen bildeten sich dendritische oder lineare Krystallstöcke, die später einzelne grössere Krystalle entwickelten. In noch anderen Fällen bildete sich erst ein zuweilen mehrfach concentrisch unterbrochener und breiter trüber Hof um jedes Körnchen, aus dessen Trübung sich dann Krystalle heranbildeten. Auch brillenartige Erscheinungen fanden sich oft da ein, wo 2 Körnchen in gleicher Thätigkeit beisammen lagen. Vielleicht gelingt es bei ähnlichen verlangsamten Krystallisations-Verhältnissen noch weitere interessante Ergebnisse zu erreichen. Die schnell und elegant krystallisirenden Salze in ihrer Thätigkeit beobachten zu wollen, ist dem Verf. nach vieler Mühe dem Wunsche gleich erschienen, eine abgeschossene Flintenkugel in ihrem Laufe zu beobachten. Liegt das Hinderniss in der grössern Kleinheit oder Durchsichtigkeit der Elementartheile, oder im völligen Mangel an dergleichen, oder in der Schnelligkeit des Processes?

IX.

Ueber den Antigorit, ein neues Mineral.

Von
EDUARD SCHWEIZER.

(Mitgetheilt vom Verfasser aus Poggend. Ann.)

Dieses Mineral befindet sich in der Mineraliensammlung des Hrn. David Friedrich Wiser allhier, der die Güte hatte, mir davon zur Analyse die nöthige Quantität verabfolgen zu lassen.

Nach Hrn. Wiser ist die mineralogische Charakteristik des Antigorits folgende:

nicht krystallinisch;

sehr dünn und geradschiefrig;

Härte = 2,5 (ritzt Gipsspath, wird von Kalkspath geritzt);

spec. Gew. 2,622 (Mittel aus wiederholten Wägungen mit verschiedenen Stücken bei 12° R.);

wenig glänzend;

in dünnen Platten halb durchsichtig, in ganz dünnen Blättchen durchsichtig;

Farbe bei auffallendem Lichte schwärzlich-grün, bei durchfallendem Lichte lauchgrün. Einige Stellen zeigen schmuzig grünlich-braune Flecken;

Strich weiss;
fühlt sich fein an, aber nicht fettig;
in dünnen Platten klingend;
nicht auf die Magnetnadel wirkend.

Das in Hrn. Wiser's Sammlung befindliche Stück war ursprünglich 5″ lang, 2″ breit und 2‴ dick. Er kaufte dasselbe im vorigen Jahre von einem mit Mineralien handelnden Bauer aus Oberwallis, nach dessen Aussage diese Substanz in kleineren und grösseren, bisweilen 1 Fuss langen dünnschieferigen Platten im Antigoriothale bei Domo d'Ossola in Piemont gefunden werden soll. Etwas Näheres über die geognostischen Verhältnisse derselben konnte er von diesem Manne nicht erfahren.

Hr. Wiser giebt das Verhalten des Antigorits vor dem Löthrohre folgendermaassen an:

Im Kolben Wasser gebend, das nicht sauer reagirt. In der Platinzange in ganz dünnen Blättchen an den Kanten zu schmuzig gelblich-braunem Schmelze fliessend. Die stark geglühten Blättchen werden silberweiss, mit einem Stich in's Gelbliche, und schwach metallglänzend.

In Borax leicht und in bedeutender Menge lösbar zu klarem, von Eisen gefärbtem Glase.

In Phosphorsalz ebenfalls leicht lösbar zu einem von Eisen gefärbten Glase, das von einem bedeutenden Zusatze nach dem Erkalten milchicht wird.

Mit Soda auf Kohle zu bräunlich-gelbem Schmelze fliessend und auf Platinblech selbst mit Salpeter keine Spur von Manganreaction zeigend.

Mit Kobaltsolution schwarz werdend.

Concentrirte Salzsäure zersetzt den Antigorit, aber etwas schwierig. Die Kieselerde wird flockig ausgeschieden und man erhält bei abgehaltener Luft eine grünliche Lösung, die mit Ammoniak übersättigt, einen weissen Niederschlag von Eisenoxydul giebt, der aber bald in das rothbraune Oxyd übergeht. Hieraus geht mit Bestimmtheit hervor, dass das Mineral das Eisen blos als Oxydul enthielt, was auch schon seine äusseren Eigenschaften wahrscheinlich machen. Salpetersäure zerlegt den Antigorit ebenfalls etwas schwierig; Schwefelsäure hingegen bewirkt die Zersetzung ziemlich rasch.

Digitized by Google

Behufs der Analyse wurde der Antigorit vermittelst kohlensauren Kali's aufgeschlossen; die Resultate derselben sind folgende:

I. In 1,919 Gr. Substanz wurden gefunden:

			In 100 Th.
Kieselerde	0,887		46,22
Eisenoxyd	0,279	Eisenoxydul	13,05
Thonerde	0,040		2,08
Talkerde	0,660		34,39
Wasser	0,071		3,70
	1,937		99,44.

II. In 1,847 Gr. Substanz wurden gefunden:

			In 100 Th.
Kieselerde	0,853		46,18
Eisenoxyd	0,261	Eisenoxydul	12,68
Thonerde	0,035		1,89
Talkerde	0,650		35,19
Wasser	—		3,70
			99,64.

Mittel der beiden Analysen:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	46,20	24,00	3 At.
Eisenoxydul	12,86	2,93	2 —
Talkerde	34,79	13,46	
Wasser	3,70	3,29	½ —
Thonerde	1,98		
	99,53.		

Daraus folgt unmittelbar die Formel $\left.\begin{matrix}\dot{M}g_2\\ \dot{F}e_2\end{matrix}\right\} \dddot{S}i + \frac{1}{2}\dot{H}$.

Da das Eisen in dem Antigorit nur als Eisenoxydul enthalten ist, so ist es unmöglich, dass die kleine Menge von Thonerde, welche die Analyse nachwies, ein Glied einer Formel ausmachen kann, die nur einige Wahrscheinlichkeit für sich hat, und man kann wohl mit Bestimmtheit annehmen, dass sie kein wesentlicher Bestandtheil der Verbindung ist, sondern derselben nur als zufällig beigemengt betrachtet werden muss, wie es auch bei anderen Mineralien der Fall ist, die, wie unten gezeigt werden wird, in naher Beziehung mit dem Antigorit stehen.

Digitized by Google

Vergleicht man die äusseren Eigenschaften des Antigorits mit denjenigen der serpentinartigen Mineralien, so wird man schon finden, dass er mit diesen verwandt sein muss. Durch die Analyse wird es aber ausser allen Zweifel gesetzt, dass der Antigorit zu dieser Gruppe von Mineralien gehört. Der Serpentin wird fast allgemein betrachtet als $2\dot{M}g_3\ddot{S}i_2+3\dot{M}g\dot{H}_2$. Die angeführte Formel des Antigorits lässt sich mit Leichtigkeit in die Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_2+\dot{M}g\,\dot{H}$$

umsetzen. Nach dieser ist also im Antigorit dasselbe Silicat mit Bittererdehydrat verbunden, wie im Serpentin, nur in anderen Verhältnissen. Sie drückt die Zusammensetzung des Antigorits und seine nahe Verwandtschaft zum Serpentin auf eine sehr einfache Weise aus.

Betrachtet man die übrigen mit dem Serpentin verwandten Mineralien, so lässt sich eine interessante Reihe aufstellen, in der der Antigorit seine Stelle einnimmt.

1) Asbest von Koruck auf Grönland (von Lappe analysirt) *) $\left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_2$

2) Picrosmin $3\dot{M}g_3\ddot{S}i_2+\dot{H}$

3) Antigorit $\left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_2+\dot{M}g\,\dot{H}$

4) Serpentin $2\dot{M}g_3\ddot{S}i_2+3\dot{M}g\,\dot{H}_2$

5) Schillernder Asbest von Reichenstein (von v. Kobell anal.) **) $3\dot{M}g_2\ddot{S}i_2+\dot{M}g\dot{H}_3$

6) Schillerspath Varietät v. d. Baste (v. Köhler analysirt) ***) $\left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ 4\dot{F}e_3\\ \dot{C}a_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_2+\dot{M}g\,\dot{H}_4$.

Es ist auffallend, dass in den 4 letzten Verbindungen das Bittererdehydrat jedes Mal so viele Atome Wasser enthält, als Atome von dem Silicat $\dot{M}g_3\ddot{S}i_2$ mit dem Hydrate verbunden sind.

---

*) Pogg. Ann. Bd. XXXV. S. 486.

**) Grundzüge der Mineralogie, von v. Kobell. 1838. S. 227.

***) Pogg. Ann. Bd. XI. S. 210.

Digitized by Google

Bei genauerer Untersuchung würde man vielleicht finden, dass noch andere wasserhaltige Talksilicate, wie z. B. der Speckstein, zu dieser Reihe gehören.

Der Name Antigorit für das beschriebene Mineral ist von dem angeblichen Fundorte hergeleitet worden.

X.

Ueber die Zusammensetzung der krystallisirten Phosphorsäure.

Von

EUGEN PÉLIGOT.

(Ann. de chim. et de phys. T. LXXIII. p. 286.)

Von den Chemikern ist einstimmig die Untersuchung des Hrn. Graham über die Zusammensetzung der phosphorsauren Salze und der Modificationen der Phosphorsäure zu den schönsten Arbeiten gezählt worden, welche seit langer Zeit die Chemie bereichert haben. Man weiss, wie seit 1833, dem Jahre, in welchem diese Arbeit veröffentlicht wurde, die neuen und fruchtbaren Ansichten, welche darin über die basische Rolle des Wassers in den chemischen Verbindungen entwickelt sind, wichtige Anwendungen gefunden haben, und wie falsch aufgefasste oder schlecht untersuchte Thatsachen in Folge dieser kostbaren Untersuchungen erklärt oder berichtigt worden sind.

Hr. Graham hat mit einer bewunderungswürdigen Leichtigkeit die Veränderungen erklärt, welche die Phosphorsäure und die phosphorsauren Salze durch das Glühen erleiden, Veränderungen, welche vergeblich den Scharfsinn der geschicktesten Chemiker in Anspruch genommen hatten und für welche einer der ausgezeichnetsten die Benennung des *Isomerismus* in Vorschlag brachte. Die Phosphorsäure bildet nach Hrn. Graham Salze, in welchen das Wasser die Rolle einer wirklichen Basis spielt, indem es durch eine äquivalente Menge einer Mineralbasis durch doppelte Zersetzung ersetzt werden kann. Die Modificationen, welche die Hitze hervorbringt, können also leicht verstanden werden: da das Wasser flüchtig ist, so wird es von den fixen Basen abgeschieden, welche, wie jenes, mit der Phosphorsäure verbunden waren und das Phosphat bildeten; das

geglühte Salz zeigt nun eine neue Molecülar-Anordnung, welche unverändert bleibt, wenn eine neue Basis zu dem von der Phosphorsäure beibehaltenen basischen Systeme hinzutritt. Da diese Säure, wenn sie aus den 3 Classen der Salze, welche man früher Phosphate, Metaphosphate und Pyrophosphate nannte, wenigstens eine gewisse Zeit hindurch die eigenthümlichen Eigenschaften beibehält, welche sie besitzt, wenn sie mit den verschiedenen Mengen der Basen, die sie aufnehmen kann, verbunden ist, so nahm Hr. Graham an, dass die Phosphorsäure sich mit dem Wasser in 3 verschiedenen Proportionen verbinden könne. „Ich vermuthe", sagt er in seiner Denkschrift *), „dass die Modificationen der Phosphorsäure, welche wir ge„wöhnlich als im freien Zustande befindlich betrachten, noch „verbunden sind mit ihren eigenthümlichen Mengen von Basis, „und dass diese Basis Wasser ist; es werden daher die 3 Mo„dificationen der Säure folgende Zusammensetzungen besitzen:

„Phosphorsäure $P_2O_5, 3H_2O$
„Pyrophosphorsäure $P_2O_5, 2H_2O$
„Metaphosphorsäure P_2O_5, H_2O.

„Die Säuren sind also respective ein Triphosphat, ein Bi„phosphat und ein Phosphat von Wasser.

„Werden diese Verbindungen jetzt mit einer starken Basis „behandelt, so wird das Wasser zum Theil oder vollständig „ausgetrieben, aber die Summe der Basis, welche mit der Säu„re verbunden ist, bleibt unverändert."

Hr. Graham giebt darauf Rechenschaft von einigen Versuchen, welche er angestellt hat, um diese 3 Hydrate der Phosphorsäure zu isoliren; indem er die Auflösung der Säure in Wasser bei bestimmten Temperaturen in den luftleeren Raum brachte, erhielt er Zahlen, welche sich zu sehr von denen entfernten, die durch die Theorie verlangt wurden, als dass er sie hätte als Stützen für dieselbe betrachten können.

Obgleich also die Existenz dieser 3 Hydrate durch die verschiedenen Reactionen der Phosphorsäure und der Phosphate sehr wahrscheinlich ist, so kann sie doch noch nicht als evident erwiesen betrachtet werden; es ist nicht nur die Phosphor-

*) *Philos. Transact. 1833. T. II. p. 81.*

Digitized by Google

säure, mit 3 und mit 2 Aeq. Wasser verbunden, bisher nicht isolirt worden, sondern auch die mit 1 Aeq. verbundene Säure, welche durch die glasige Phosphorsäure dargestellt werden muss, scheint noch nicht im Zustande der Reinheit erhalten und untersucht worden zu sein, denn, wie Hr. Graham anführt, hat Dulong gefunden, dass 100 Theile der wasserfreien Säure mit 20,6 Th. Wasser verbunden gewesen wären, während Hr. H. Rose in der glasigen Säure 100 Th. der wasserfreien nur mit 10,42 verbunden fand. Die Theorie erfordert indessen auf 100 Th. wasserfreie Säure 12,61 Th. Wasser.

Der Zufall hat mir gestattet, diese Lücke, welche sich in der so wichtigen Geschichte der Phosphorsäure befindet, auszufüllen; es ist klar, dass, wenn man diese Säure untersucht, in einem Zustande, in dem sie bestimmte physikalische Eigenschaften besitzt, welche eine feste chemische Verbindung anzeigen, wie es bei der Krystallisation stattfindet, man auch hoffen darf, die Existenz verschiedener Verbindungen mit dem Wasser nachzuweisen. Die Chemiker indessen wissen, wie schwierig es ist, die Säure in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Ihre ausserordentliche Auflöslichkeit in Wasser, der sirupartige Zustand dieser Auflösungen und vielleicht auch namentlich das häufige und veränderliche Gemisch der verschiedenen Hydrate, welche in den Auflösungen fortwährend entstehen und verschwinden, alle diese Ursachen scheinen hinreichend die Unmöglichkeit zu erklären, in der man sich befindet, wenn man die Verbindungen eben so krystallisirt erhalten will, wie die anderen chemischen Körper.

Man weiss, dass die glasartige Phosphorsäure unter günstigen Umständen sehr langsam und bei niedriger Temperatur Wasser aus der Luft anziehen kann und dass dann ein Zeitpunct eintritt, wo sich in der sirupartigen Flüssigkeit grosse Krystalle bilden, welche durch den Einfluss der höhern Temperatur wieder verschwinden, und auch, wenn sie mehr Wasser aus der Luft absorbiren.

Ich habe vor Kurzem bemerkt, dass sich in einer Flasche, in welcher Phosphorsäure seit mehreren Jahren aufbewahrt worden war, sehr schöne und bestimmte krystallinische Massen ausgeschieden hatten. Um dieselben in einem trocknen, zu Analysen geeigneten Zustande zu erhalten, legte ich die abgetropften

Krystalle auf nicht glasirte Porcellanplatten und brachte sie in den luftleeren Raum. Die ausserordentliche Porosität, verbunden mit der Unveränderlichkeit dieser Substanz, ist sehr geeignet, den Rest der Feuchtigkeit zu absorbiren, welcher den Krystallen noch anhängt. Ich brauche nicht hinzuzufügen, dass, wenn die Krystalle einmal getrocknet sind, sie sehr sorgfältig vor dem Luftzutritte geschützt werden müssen, indem sonst wenige Augenblicke hinreichen, sie zerfliessen zu lassen.

Da diese Säure durch Zersetzung des phosphorsauren Ammoniaks durch die Hitze dargestellt worden war, glaubte ich zuerst nachweisen zu müssen, dass sie nichts Anderes enthielt als Phosphorsäure und Wasser. Die Bestimmung des darin enthaltenen Wassers wurde auf die gewöhnliche Weise ausgeführt, nämlich durch Erhitzen der Krystalle mit einer geringen Menge Bleioxyd. Man wägt in einem zuvor tarirten (bedeckten) Platintiegel sehr schnell eine gewisse Menge Phosphorsäure, mischt sie mit dem fünf- oder sechsfachen Gewichte von trocknem Bleioxyd und glüht den Tiegel bis zur Rothglühhitze, wodurch man ein geschmolzenes Bleiphosphat erhält. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des in der Säure enthaltenen Wassers an.

Die eine der Flaschen, in welchen die Krystalle sich gebildet hatten, zeigte zwei von einander sehr verschiedene Lagen von Krystallen; die eine derselben nahm den untern Theil des Gefässes ein und war von dem obern durch eine ziemlich dicke Schicht einer sirupartigen Säure getrennt, deren Dichtigkeit 1,7 betrug. Man kann diese Erscheinung auf zweierlei Weise erklären; es ist möglich, dass die Säure anfangs genau die Menge Wasser absorbirt oder enthalten habe, welche nothwendig ist, um durch eine Temperaturerniedrigung die Trennung beider Hydrate zu gleicher Zeit durch Theilung der Wassermenge herbeiführen zu können. Es ist auch möglich, dass beide Hydrate zu verschiedener Zeit gebildet worden seien; vielleicht war die Schicht, welche sich am Boden befand, zuerst gebildet und die, welche über der sirupartigen Flüssigkeit schwamm, später, durch sehr langsame Wasseranziehung aus der atmosphärischen Luft. Die oberen Krystalle sind durchsichtig, hart, zerbrechlich und erinnern durch ihre Form an den Candiszucker; die untere Krystallisation ist verwirrt, undurchsichtig und ähnelt dem Honigzucker.

Ich schnitt die Flasche in der Mitte entzwei, nahm die beiden Krystallschichten ab und trocknete sie auf die angegebene Weise. Die oberen Krystalle gaben folgendes Resultat:

I. 1,670 Gr. krystallisirte Phosphorsäure;
7,322 Gemenge der Säure mit Bleioxyd;
6,847 geglühte Masse.

II. 0,915 krystallisirte Säure;
3,271 Gemenge der Säure mit Bleioxyd;
3,020 geglühte Masse.

In beiden Fällen verloren 100 Th. krystallisirte Säure 28,4 Th. Wasser.

Nimmt man 1229,78 als Atomgewicht der Phosphorsäure, welche 3 Aeq. Wasser enthält, so findet man, dass der Verlust durch Glühen mit Bleioxyd 27,4 Wasser auf 100 Th. hätte betragen müssen. Die Zusammensetzung der oberen Krystalle stimmt also hinreichend mit dem Theoretischen, wenn man annimmt, es sei 1 At. Phosphorsäure mit 3 At. Wasser verbunden.

Die Eigenschaften der Säure sind dieselben, welche Graham diesem Hydrate schon im voraus beigelegt hat. Löst man sie in Wasser und sättigt sie durch ein Alkali, so erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd einen reinen gelben Niederschlag, also ein dreibasisches Silberphosphat.

Die Krystalle auf dem Boden der Flasche besassen folgende Zusammensetzung:

I. 1,593 Krystalle, 10 Tage lang unter der Luftpumpe getrocknet;
5,000 Bleioxyd;
6,225 geschmolzene Masse.

II. 1,038 Krystalle;
5,000 Bleioxyd;
5,790 geschmolzene Masse.

III. 0,525 Krystalle;
4,627 Gemenge mit Bleioxyd;
4,510 geschmolzene Masse.

Diese Versuche geben:

I. 23,7 Wasser
II. 23,2 —
III. 22,2 —

Digitized by Google

sen farblose prismatische Krystalle aus dem Jod an, bedecken das Innere des Gefässes und endlich wird das Ganze in eine Mischung von verschiedenen Verbindungen verwandelt, welche eine olivenfarbige Substanz bildet, mit der zum Theil die Seiten des Gefässes dick belegt sind und die zum Theil mit der dunkeln Flüssigkeit auf dem Boden eine schmierige Masse ausmacht.

Die Flüssigkeit enthält freies Jod und Jodwasserstoffsäure. Wird sie von dem festen Theile mit Alkohol abgewaschen und mit Aetzkali neutralisirt, so giebt die Auflösung einen gelben Niederschlag, welcher aus einem Gemisch von Faraday's Jodkohlenwasserstoff ($H_2 C_2 J$) *) und Jodformyl (Jodoform $H C_2 J_3$) besteht.

Wird das feste Product der Luft ausgesetzt, so verliert es seine schmierige Beschaffenheit. Wird es auseinander gebrochen und unter dem Mikroskope untersucht, so erscheint es als eine Masse farbloser Prismen ($H_2 C_2 J$), welche mit einer andern Substanz gemischt ist, die amorph ist und eine dunkelgrüne, fast schwarze Farbe besitzt. Alkohol scheidet die erstere ab, oder sie verflüchtigt sich, wenn die Mischung der Luft ausgesetzt wird, wobei die dunkelgrüne Substanz fast rein zurückbleibt.

Die Bildung der Jodwasserstoffsäure, des Jodformyls und des Kohlenwasserstoffes lässt sich leicht begreifen. Das Kohlengas enthält wahrscheinlich mehr als 2 Verbindungen des Kohlenstoffes und Wasserstoffes von gleichen Atomen. Zum Wenigsten sind zwei, $C H_2 + C_2 H_2$, der leichte Kohlenwasserstoff und ölbildendes Gas anwesend. Das letztere würde die bei diesem Versuche erhaltenen 3 Verbindungen geben, wie durch folgende Formel gezeigt wird:

$$2(C_2 H_2) + 5 J = H J + C_2 H_2 J + C_2 H J_3,$$

d. h. 1 At. des ölbildenden Gases zersetzt sich, um Jodwasserstoffsäure und Formyl zu bilden, während ein andres sich direct **) mit dem Jod verbindet. Diess stellt jedoch immer

---

*) Der Verf. rechnet durchgängig nach Aequivalenten. H ist also = H, J und Cl = J und Cl nach Berzelius. D. Red.

**) Während der Verbindung von Chlor mit ölbildendem Gase bildet sich ein Theil Salzsäure, was sich mit der Ansicht von einer

Digitized by Google

noch nicht die Wirkung der Quantität nach dar, da die Menge von $C_2 H_2 J$ beim wirklichen Versuche weit grösser ist und auch veränderlich zu sein scheint.

Diess ist die Wirkung in verschlossenen Gefässen, welche blos mit einer kleinen Oeffnung versehen sind, um den Gasstrom sehr langsam herauszulassen. Da aber diese 3 Verbindungen alle sehr flüchtig sind, so ist leicht zu begreifen, wie blos die feste dunkelgrüne, fixe Substanz erhalten werden kann, wenn das Jod in ein offenes Gefäss gebracht und ein Strom von Kohlengas auf dasselbe geleitet wird. Auf diese Weise wurde sie zuerst von Kemp zu Edinburgh erhalten, der diese Substanz entdeckte und mir vor mehreren Jahren ein Exemplar übersandte, das dadurch erhalten worden war, dass Jod mehrere Tage der Wirkung eines freien Strahles von Kohlengas ausgesetzt wurde. Ich weiss nicht, in wie weit Kemp seitdem die Wirkung in verschlossenen Gefässen studirt hat.

I. Diese Substanz besitzt eine dunkelolivengrüne Farbe, ist geschmacklos, hat einen geringen Naphtageruch, ist bröcklig und besitzt eine Dichtigkeit von etwa 0,95. Sie ist unlöslich in Wasser und in siedendem Alkohol und Aether. Mit heisser Salpetersäure behandelt, wird sie gelb und löst sich auf. Mit Salzsäure, sowohl in Gasform als in flüssigem Zustande, er-

---

directen Verbindung der beiden Substanzen, um $H_2 C_2 Cl$ zu bilden, nicht verträgt. Es kann ja eine äquivalente Menge des flüchtigen Chloroforms wie bei der obigen Formel erzeugt werden, indem Cl an die Stelle von J tritt. Felix d'Arcet (*Ann. de chim. et de phys. T. LXVI. p. 108.*) hat gezeigt, dass während dieser Wirkung des Chlors auf das ölbildende Gas eine zweite ölige Flüssigkeit sich bildet, welche durch $C_4 H_4 Cl O$ dargestellt wird und die er Chlorätheral nennt, die aber Berzelius mit grosser Wahrscheinlichkeit, wie ich glaube, für eine Verbindung des Chlorids von Elayl mit dem Oxyde von Elayl ($C_2 H_2 Cl + C_2 H_2 O$) hält. Diese Erklärung von der Bildung der Salzsäure bedingt jedoch, dass die angewandten Gase immer mehr oder weniger feucht sind. Regnault erklärt die Anwesenheit der Säure dadurch, dass er die ölige Verbindung durch die rationelle Formel ($C_2 H_3 Cl + H Cl$) darstellt, von der ein Theil während des Processes zersetzt wird, wobei sich H Cl entwickelt. Aber Löwig und Weidmann haben gezeigt, dass $C_2 H_3$ (Acyl) in dem Oele nicht präexistirt, obgleich es vielleicht durch seine Zersetzung gebildet wird. S. Pogg. Ann. B. XLIX. S. 133.

Digitized by Google

leidet sie keine Veränderung. Durch Schwefelsäure wird sie in der Hitze zersetzt. Sie wird schwarz und giebt Joddampf und schweflige Säure ab und lässt eine sehr voluminöse Kohle zurück. Trocknes Chlor verändert ihre Farbe langsam in's Dunkelbraune. Wird sie zuvor mit Alkohol befeuchtet, so wird sie durch die Wirkung des Chlors gelb. In heissen Auflösungen von kohlensauren Alkalien wird sie zum Theil unter Abscheidung von Jod zersetzt, aber ihre Farbe bleibt unverändert. Bis 212° F. erhitzt, nimmt sie langsam, aber merklich an Gewicht ab, unter Entwickelung von Naphtageruch und einer geringen Menge von Jod. Bei einer höhern Temperatur giebt sie eine flüchtige brennbare Flüssigkeit ab, welche der Naphta gleicht und mit vielem Rauch verbrennt; bei grösserer Zunahme der Hitze erscheint Joddampf in grosser Menge, welcher die Naphta (?) dunkelbraun färbt, und eine voluminöse glänzende Kohle bleibt zurück. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich unter den Producten auch Jodwasserstoffsäure befindet.

Die Substanz gab beim Verbrennen mit Kupferoxyd folgende Resultate:

1) 8,77 Gr. gaben $\ddot{C} = 18{,}56$ und $\dot{H} = 4{,}94$ Gr.
2) 8,77 — gaben $\ddot{C} = 18{,}15$ und $\dot{H} = 4{,}855$ —
3) 6,137 — gaben $\ddot{C} = 12{,}316$ u. $\dot{H} = 3{,}505$ —

Diese entsprechen in 100 Th.:

		1)	2)	3)
Kohlenstoff	=	58,203	57,225	55,490
Wasserstoff	=	6,258	6,151	6,346
Jod	=	35,539	36,624	38,164
		100,000	100,000	100,000.

Nur erst als ich die Abweichung zwischen der ersten und zweiten Analyse bemerkt hatte, studirte ich die Wirkung einer Temperatur von 212° F. auf diese Verbindung und fand, dass sie langsam zersetzt und Jod aus ihr bei diesem Hitzegrade ausgetrieben wurde. Die dritte Analyse wurde daher mit grosser Vorsicht angestellt, und es wurde auf das Sorgfältigste vermieden, durch Anwendung von Hitze beim Entfernen der Feuchtigkeit aus dem Kupferoxyde Zersetzung zu bewirken. Bei dieser Analyse war daher nur eine sehr geringe Veranlassung zum Irrthum, und das Resultat stimmt sehr genau mit der Formel $C_{30}H_{20}J_1$ überein. Sie gab folgende Resultate:

Digitized by Google

			Berechnung.	Versuch.
30 Kohlenstoff	=	2293,110	55,667	55,490
20 Wasserstoff	=	249,592	6,059	6,346
1 Jod	=	1578,290	38,274	38,164
		4120,992	100,000	100,000.

Der Ueberschuss des Sauerstoffes rührt von der unvollkommenen Art her, auf welche das Wasser entfernt werden musste, um die Abscheidung des Jods zu vermeiden, wie es wahrscheinlich bei der vorigen Analyse *) der Fall war. Das Resultat des Versuches lässt sich jedoch mit der Formel ($C_{30}H_{20}$ + HJ) vereinigen, welche 6,340 Wasserstoff in 100 Theilen giebt. Diese Menge stimmt mit der gefundenen so nahe überein, dass bei der Analyse der gewöhnliche Fehler nicht vorkommt. Die hernach beschriebene Wirkung des Chlors giebt, wenn man sich auf die Resultate verlassen kann, der Formel einige Wahrscheinlichkeit, zugleich mit der, die aus der rationellen Formel abgeleitet worden ist, welche Liebig annahm, um die Constitution von Körpern darzustellen, welche andere Chemiker immer noch als Chloride und Jodide des ölbildenden Gases (Elayl) und einiger anderen Kohlenwasserstoffe betrachten.

Es ist bereits erwähnt worden, dass die Farbe dieser Verbindung beim Kochen mit kohlensauren Alkalien unverändert bleibt und dass sie eine Zersetzung erleidet. Die Zersetzung ist indessen blos eine theilweise. 4,51 Gr., in einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, nachher gewaschen und bei einer gelinden Wärme getrocknet, wogen noch 3,51 Gr., indem sie 22,17 p.C. verloren. Das ganze Jod wird daher durch dieses Verfahren nicht abgeschieden. Es kann jedoch durch Mischen mit reinem kohlensauren Natron und allmähliges Erhitzen über einer Weingeistlampe bis unter Rothglühhitze völlig abgeschieden werden.

*) 2,795 Gr., bis 212° einige Zeit erhitzt, verloren 0,295 Gr. und bei einem nachfolgenden Wägen belief sich der Verlust auf 0,485 Gr. Jedoch scheint es immer noch möglich, diese Verbindung eine lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur und in verschlossenen Gefässen ohne merkliche Zersetzung aufzubewahren. Eins der bei der obigen Analyse angewandten Exemplare war von Kemp bereitet worden und hatte sich mehrere Jahre in meinem Besitze befunden.

Auf diese Weise erhielt ich durch salpetersaures Silberoxyd eine Annäherung an die Jodmenge, welche jedoch zu wenig wissenschaftlichen Werth hat, als dass sie einer Erwähnung in dieser Abhandlung verdiente. Mir war zur Zeit des Versuches das seitdem von Lassaigne angegebene vollkommnere Verfahren, die Jodmenge zu bestimmen, noch unbekannt.

II. Die grüne Farbe dieser Verbindung geht, wenn sie durch Wasser verdünnt und der Wirkung des Chlors unterworfen wird, langsam in die braune über. Die Wirkung erfolgt aber weit schneller und vollständiger, wenn das Jodid fein gepulvert, in Alkohol vertheilt und der Wirkung eines Stromes Chlor unterworfen wird. Bei dieser Behandlung nimmt sie schnell eine glänzende gelbe Farbe an, verbindet sich mit dem Chlor und tritt das Jod der darüber stehenden Flüssigkei ab, in der man es leicht erkennt.

Ich unterwarf einen Theil der auf diese Weise bereiteten Substanz einer Analyse, nachdem ich sie mit Alkohol gewaschen und bei 212° F. getrocknet hatte. Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre gab sie kein Jod ab.

a) 8,45 Gr. gaben $\ddot{C}$ = 18,81 Gr. und $\dot{H}$ = 4,545 Gr. Das Wasser in der Chlorcalciumröhre röthete Lakmus und zeigte dadurch die Anwesenheit von Salzsäure an, durch welche das Gewicht des Wassers etwas zugenommen haben würde.

b) 7,61 Gr. gaben beim Erhitzen mit trocknem kohlensaurem Natron 7,033 Gr. Chlorsilber oder 22,8 p.C. Chlor.

c) 4,462 Gr., auf gleiche Weise, aber mit grösserer Sorgfalt erhitzt, gaben 4,517 Gr. Chlorsilber oder 24,12 p.C. Chlor.

Diese Resultate geben für die Zusammensetzung der gelben Substanz:

	A.	B.		
Kohlenstoff	= 61,55		=	30 At.
Wasserstoff	= 5,98		=	17,8 —
Chlor	= 24,12	22,8	=	2,02 —
Sauerstoff	= 8,35		=	3,11 —
	100,00.			

Dieses Resultat zeigt die empirische Formel $C_{30} H_{17} Cl_2 O_3$ an, welche giebt:

Digitized by Google

30 Kohlenstoff	=	2293,11	=	62,13 p. C.
17 Wasserstoff	=	212,15	=	5,75 —
2 Chlor	=	885,30	=	23,99 —
3 Sauerstoff	=	300,00	=	8,13 —
		3690,56		100,00.

Die in der obigen empirischen Formel enthaltenen Elemente können mehrere rationelle Anordnungen erhalten.

Die grüne Jodverbindung ist $C_{30}H_{20}+J$.

Die gelbe Substanz kann sein $(C_{30}{}^{H_{17}}_{O_3}+Cl)+Cl$, worin 3 At. Wasserstoff durch 3 At. Sauerstoff, das At. Jod durch 1 At. Chlor ersetzt werden und das Ganze sich mit einem andern Atome Chlor verbindet, indem der Sauerstoff vom Alkohol herrührt, welcher durch die Wirkung des Chlors eine gleichzeitige Zersetzung erlitt.

Oder sie kann sein $C_{30}{}^{H_{16}}_{Cl}O_3+HCl$ . . (2)

oder sie kann sein $C_{30}\begin{cases}Cl_2\\H_{16}\\O_2\end{cases}+HO$ . . . . (3),

in welchen beiden Fällen auf gleiche Weise eine Substitution eintritt. Wollten wir die grüne Verbindung durch $C_{30}H_{20}+HJ$ darstellen, so würde selbst dann noch der ursprüngliche Typus der Verbindung erhalten werden *). Man kann auch annehmen, dass dieser Typus hinlänglich in dem Radicale erhalten werde und dass es von der Anwesenheit vieler Salzsäure in der Auflösung herrühre, welche sich durch die Wirkung des Chlors auf den Alkohol bildet, wenn dieses Radical $\frac{16}{30}$ R sich mit HCl (2) verbindet, statt sich blos mit Cl zu vereinigen, in welchem Falle die Verbindung sich hätte durch eine Formel **) darstellen lassen, das gerade Gegentheil von der, welche die Substanz anzeigt, von der sie herrührt.

Es giebt jedoch noch eine andere Art, die rationelle Constitution dieser Substanz darzustellen, die, während sie mit den auf Dumas's Ansichten gegründeten Thatsachen übereinstimmt,

*) S. Dumas's Abhandl. Bd. XVI. S. 442.

**) $C_{30}{}^{H_{16}}_{Cl}O_3+Cl$.

mit dem Grundsatze von der Erhaltung der Typen unverträglich ist. Die gelbe Verbindung kann sein:

$$(C_{15}H_8O_2 + HO) + (C_{15}H_8Cl_2) \quad . \quad . \quad (4),$$

indem sie aus gleichen Atomen eines analogen Oxyds und Chlorids des Radicals $C_{15}H_8$ oder $C_{30}H_{16}$ besteht, wovon mit dem erstern auch 1 At. Wasser verbunden ist. Diese Art, sie darzustellen, stimmt mit Berzelius's Ansichten überein und wird durch viele interessante und schlagende Analogien gestützt.

Wir sollten in der That sorgfältig zwischen der Thatsache der wechselseitigen Substitution von Wasserstoff und Chlor und der Theorie von der Beharrlichkeit der Typen oder der Meinung unterscheiden, dass das ersetzende Element dieselbe Function in der organischen Verbindung verrichtet, wie das, welches ersetzt wird. An der erstern kann man nicht zweifeln, während die Annahme der letztern als Princip noch mit vielen Schwierigkeiten und scheinbaren Anomalien begleitet ist, welche sich nicht zeigen, wenn wir diese veränderten Verbindungen nach der Art betrachten, in welcher unsere gelbe Substanz in der Formel (4) dargestellt wird.

Neue Ansichten dienen dazu, die Wissenschaft vorwärts zu bringen, aber eine neue Ansicht ist an und für sich selbst noch nicht ein Fortschritt. Sie kann oft als nützlicher Wegweiser dienen, wenn sie uns nicht direct auf den Weg hilft. Solche gute Resultate werden gewiss aus der Erörterung der Theorie der Substitutionen hervorgehen, wenn auch nicht alle Ansichten ihres Urhebers eine dauernde Stelle in der Wissenschaft finden.

Ich spreche mit desto weniger Zuversicht in Absicht auf die obigen Formeln, weil ich einsehe, dass die Untersuchung der zwei in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen keinesweges vollständig ist. Eine sorgfältigere Untersuchung über die Eigenschaften und chemischen Verwandtschaften, besonders der ersten von ihnen, würde wahrscheinlich auf interessante Resultate führen.

Die oben gegebenen Analysen wurden im Jahre 1838 und im Februar 1839 angestellt, und die Untersuchung blieb unvollendet, bis ich eine neue Menge von der Verbindung erhalten würde. Meine Aufmerksamkeit wurde neuerlich auf den

Digitized by Google

Gegenstand zurückgelenkt durch eine Abhandlung von Gerhardt über das Helenin *(d. Journ. B. XX. S. 47.)*, worin er für diese Substanz die Formel $C_{15}H_{10}O_2$ oder $C_{30}H_{20}O_4$ giebt, welche dem Anschein nach ein isomerisches Radical mit dem Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{20}$ enthält, das in den oben beschriebenen Jodverbindungen vorkommt. Durch die Wirkung des Chlors wird Helenin $(C_{15}H_{10}O_4 + C_{15}H_{10}Cl_4)$ nach Berzelius, oder $(C_{15}H_9ClO_2 + HCl)$ nach Dumas, worin ich eine beträchtliche Analogie mit den Formeln für das oben beschriebene Oxychlorid wahrnehme. Durch die Wirkung wasserfreier Phosphorsäure auf das Helenin bildet sich ein gelber flüssiger Kohlenwasserstoff, den Gerhardt Helenen nennt und der durch die Formel $C_{15}H_8$, das hypothetische Radical, dargestellt wird, welches in die Constitution unsers Oxychlorids, wie es in der Formel (4) dargestellt wird, eingeht.

Diese interessanten Annäherungen zeigen eine Reihe vergleichender Versuche an, denen die in dieser Abhandlung beschriebene Jodverbindung in der Hoffnung unterworfen werden kann, ein neues Licht auf die Natur der immer veränderlichen isomerischen Modificationen zu werfen, deren die Verbindungen des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes fähig sind. Ich hoffe bald im Stande zu sein, diesen Gegenstand wieder zu untersuchen.

Hinsichtlich der Anwesenheit eines durch die Formel $C_{30}H_{20}$ dargestellten Kohlenwasserstoffes im Kohlengas darf es uns nicht in Erstaunen setzen, wenn viele andere Verbindungen der Art in Zukunft unter den flüchtigen und gasförmigen Producten gefunden werden, welche man bei der Destillation der Steinkohlen gewinnt. Wenn wir erwägen, wie viele weniger flüchtige Substanzen dieser Art Pelletier und Walter *) aus den Producten der Destillation des Harzes zur Glasfabrication erhielten und wie viele flüchtigere Couërbe **) aus dem auf diese Weise erzeugten Gase erhielt, wenn es dem Drucke ausgesetzt wurde, so können wir wohl auch im Kohlengase die Dämpfe vieler anderer flüchtigen Substanzen ausser denen als vorhanden vermuthen, welche bereits entdeckt worden sind.

---

*) Poggend. Ann. Bd. XLIV. S. 81.
**) *Ann. de chim. et de phys. T. LXIX. p. 113.*

Digitized by Google

Ich habe für das angenommene Radical $C_{30}H_{20}$ noch keinen Namen vorgeschlagen. Es gehört zu derselben Gruppe wie das Mesitylen (das Oenyl von Berzelius) $= C_6H_4$ und das Retinyl $C_{18}H_{12}$, in denen beiden das Verhältniss der Elemente 3 zu 2 ist. Es würde ausserordentlich wünschenswerth sein, das von Berzelius vorgeschlagene System der Nomenclatur für diese beiden Verbindungen anzunehmen, worin der Name aus den griechischen Numeralien zusammengesetzt ist, welche die Anzahl der Atome jedes in der Verbindung enthaltenen Elements ausdrücken. Damit aber solche Namen allgemein angenommen werden, ist es nöthig, dass dieselben Atomgewichte auch allgemeine Annahme finden. Im gegenwärtigen Falle würde z. B. unsere grüne Verbindung dargestellt werden

durch $C_{30}H_{40} + J_2$ nach Berzelius,
durch $C_{60}H_{40} + J_2$ nach Dumas
und durch $C_{30}H_{20} + J$ nach englischen Chemikern.

Die Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff würden daher nach dem Principe von Berzelius, welches auch an und für sich als eine Anweisung zur Nomenclatur im Allgemeinen sehr schätzbar ist, in den Werken verschiedener Chemiker wenigstens zwei und zuweilen drei verschiedene Namen fremden Ursprunges erhalten. Gewöhnliche Namen, wie bisher, aus verschiedenen und mannigfaltigen Quellen entlehnt, werden auf jeden Fall bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft weit weniger Verwirrung in unsere schnell wachsende, bereits äusserst schwierige und fast stets sich umwandelnde Nomenclatur bringen.

XII.

Neue Methode, Schwefelwässer zu analysiren; Sulfhydrometer.

Von

ALPH. DU PASQUIER zu Lyon.

(*Ann. de chim. et de phys. T. LXXIII. p. 310.*)

Die Methoden, die Menge des Schwefelwasserstoffes in den Schwefelwässern, sowohl im freien als gebundenen Zustande, zu bestimmen, bieten Schwierigkeiten und Ungenauigkeiten dar;

Digitized by Google

selbst das Verfahren, welches **Grotthuss** angegeben hat und von **Anglada**, wie von den meisten anderen Chemikern angenommen worden ist und in der Anwendung des ammoniakalischen salpetersauren Silberoxyds besteht, ist nicht genau und empfindlich genug.

Bei der Untersuchung der Wässer von Allevard bemerkte ich, dass sowohl der freie, als auch der gebundene Schwefelwasserstoff durch eine alkoholische Jodtinctur vollständig und augenblicklich zersetzt werde, und dass man auf eine eben so leichte wie genaue Weise den Punct bestimmen könne, wo aller Schwefelwasserstoff zersetzt ist, oder wo das Jod sich nicht mehr verbindet. Ich schloss daraus, dass man bei Anwendung einer Jodtinctur von bekannter Zusammensetzung durch die Menge des verbrauchten Jods, um ein Litre Schwefelwasser zu sättigen, die Quantität des *freien und gebundenen* Schwefelwasserstoffes darin bestimmen könne. Ich fand ein Verfahren auf, wodurch ich mit Hülfe eines Instruments, welches ich *Sulfhydrometer* nenne, und *ohne Anwendung einer Wage* die Menge des verwandten Jods bestimmen konnte.

Das Instrument besteht aus einer graduirten Röhre, welche die Jodtinctur durch das eine, in eine Capillarröhre ausgezogene Ende herausfliessen lässt. Die andere Oeffnung wird durch einen eingeriebenen Stöpsel verschlossen. Die Röhre wird mit der Tinctur bis 0° angefüllt; wenn man den Stöpsel lüftet, so läuft die Flüssigkeit Tropfen für Tropfen heraus.

Um das Instrument zu brauchen, giesst man eine bestimmte Quantität des Wassers in eine Porcellanschale und fügt einige Tropfen einer klaren Stärkeauflösung hinzu. Unter stetem Umrühren lässt man die Jodauflösung Tropfen für Tropfen in die Flüssigkeit fallen. Das Jod zersetzt bei grosser Verdünnung der Auflösung unter Schwefelabsatz augenblicklich den Schwefelwasserstoff, dieser sei frei oder gebunden; ist aller Schwefelwasserstoff zerlegt, so färbt die geringste Spur des überschüssig hinzugesetzten Jods die Stärke schön blau. Man beobachtet, wie viele Grade der Tinctur dazu erforderlich waren, um den Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Die Tinctur ist so angefertigt worden, dass jeder Grad 1 Centigramme Jod enthält. Nach einer Tabelle kann man daraus sehr leicht die Menge des zersetzten Schwefelwasserstoffes berechnen.

Digitized by Google

Diese unmittelbare Methode giebt so genaue Resultate und ist so leicht auszuführen, dass auch Jemand, der nicht in chemischen Operationen geübt ist, 15—20 Versuche in einer Stunde anstellen kann. Es wird daher sehr leicht sein, die täglichen Schwankungen der Quellen im Gehalt an Schwefelwasserstoff zu bestimmen, welche durch atmosphärische Einflüsse oder durch Regenwasser herbeigeführt werden. Auch kann man dieses Mittel noch anwenden, wo andere Reagentien ohne Einwirkung sind.

XIII.

Ueber das Bleigummi und thonerdehaltiges phosphorsaures Bleioxyd von Huelgoat.

Von

A. DAMOUR.

(Ann. des Mines T. XVII. p. 191.)

Eine Varietät des phosphorsauren Bleioxyds von Huelgoat von braunrother Farbe, welche mit dem Bleigummi vorkommt, fand der Verf. zusammengesetzt aus:

Chlorblei	0,0227	Chlor	0,0058
		Blei	0,0169
		Sauerstoff.	
Phosphorsäure	0,0806	0,0451	
Bleioxyd	0,3510	0,0251	
Kalk	0,0080	0,0022	
Thonerde	0,3432	0,1602	
Wasser	0,1870	0,1662	
Eisenoxyd	0,0020		
Schwefelsäure	0,0030		
	0,9975.		

Berzelius fand im Bleigummi von Huelgoat keine Phosphorsäure. Der Verf. berechnet aus der Analyse $3\dot{Pb}\ 5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 4(\ddot{Al}\ \dot{H})$.

In dem thonerdehaltigen Bleioxyde von Huelgoat fand Damour:

Digitized by Google

Chlorblei	0,0824	Chlor	0,0210		
		Blei	0,0614		
		Sauerstoff.			
Phosphorsäure	0,1205	0,0675	5	1	
Bleioxyd	0,6215	0,0445	3		
Thonerde	0,1105	0,0516	1	1	
Wasser	0,0618	0,0549	1		
Schwefelsäure	0,0025				
	0,9992.				

Die Menge des Thonerdehydrats darin ist sehr veränderlich, denn eine zweite Analyse gab:

Chlorblei	0,0918	Chlor	0,0234		
		Blei	0,0684		
		Sauerstoff.			
Phosphorsäure	0,1518	0,0850	5	6	
Bleioxyd	0,7085	0,0508	3		
Thonerde	0,0288	0,0134	1	1	
Wasser	0,0124	0,0110	1		
Schwefelsäure	0,0040				
	0,9973.				

XIV.

Ueber die Bildung der Milchsäure.

Von

FRÉMY und BOUTRON-CHARLARD.

(Journ. de pharm. 1840. p. 477.)

Diese beiden Chemiker haben auf eine sehr bestimmte Weise die Umstände und Einflüsse festgestellt, unter denen sich die Milchsäure bildet. Alle thierischen Stoffe, welche wie gewöhnliches Ferment wirken, können durch die Länge der Zeit eine Modification erleiden, welche ihnen eine neue und grössere Kraft mittheilt. Sie erhalten die Eigenschaft, Milchsäure zu bilden, und zwar nicht allein aus dem Zucker, sondern auch aus dem Dextrin, den Gummiarten u. s. w. Werden die Stoffe einer Temperatur von 100° unterworfen, so ist ihre Kraft gelähmt.

Unabhängig von der Diastase enthält die *gekeimte Gerste* eine grosse Menge einer stickstoffhaltigen Substanz, welche die

Bildung der Milchsäure veranlassen kann, wenn sie gewisse Modificationen erlitten hat. — Man füllt zu diesem Zwecke in eine Flasche gekeimte Gerste, befeuchtet sie, verschliesst das Gefäss und bewahrt sie 3 — 4 Tage auf. Die stickstoffhaltige Substanz verändert sich während der Zeit, die Temperatur steigt und wenn man die so umgewandelte Gerste 2 oder 3 Tage lang in Wasser von 40° liegen lässt, so wird dieses sauer und enthält beträchtliche Mengen von Milchsäure. Die Diastase verwandelt in diesem Falle die Stärke in Dextrin und Zucker, welche unter dem Einflusse der stickstoffhaltigen Substanz unmittelbar in Milchsäure umgeändert werden.

XV.

Literarische Nachweisungen.

Ann. der Chem. und Pharm. Von Liebig und Wöhler. Juni 1840.

Einiges über die Löslichkeit. Von H. Kopp.
Die Wechselwirthschaft und der Dünger.
Ueber einen neuen Alaun. Von Dr. Mohr.
Neue blaue Tinte aus Berlinerblau. Von Demselben.

Ann. der Phys. Von Poggendorff. 1840. No. 6.

Versuche über die Ursache der blauen Färbung mancher Natur- und Kunstproducte. Von C. Kersten.
Zusätze und Berichtigungen zu den Abhandlungen üb. Boracit, Lievrit etc. Von Rammelsberg.
Beiträge zur Kenntniss des Feldspathes. Von Abich.
Versuch, die chemische Zusammensetzung des Axinits zu bestimmen. Von C. Rammelsberg.
Ueber das ätherische Oel des schwarzen Senfes und das Oel des Löffelkrautes, über die Ammoniakverbindungen dieser Oele etc. Von J. E. Simon.
Thermochemische Untersuchungen. Von Hess.

Dieselben. 1840. No. 7.

Ueber einige Verbindungen des Arseniks mit dem Kob[illegible] Von Scheerer u. Francis.
Untersuchung einer krystallisirten Nickelspeise. Von Francis.
($Ni_3 As_2$ oder $Ni_7 As_3$). von Hue[illegible]
Ueber d. Pennin, ein neues Mineral. V. Fr[illegible] [illegible] Schweizer.

Digitized by

XVI.

Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden.

Von

Dr. C. SCHAFHAEUTL zu München.

(*The Lond. and Edinb. phil. Mag. Supplement, Juli 1840. p. 570.*)

(Schluss der Bd. XX. S. 485 abgebrochnen Abhandlung.)

Kaum bei irgend einem analytischen Verfahren ist die Anwesenheit elektro-negativer Metalle mehr übersehen worden als bei den Analysen von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen. Die besten schwedischen Eisensorten enthalten, wie ich bald zeigen werde, eine beträchtliche Menge Arsenik, und das berühmte englische Low-Mooreisen enthält noch mehr. Beim Schmieden des besten englischen Gussstables verflüchtigt sich Arsenik und kann sehr leicht am Geruche erkannt werden, und die Schmiede, welche Low-Mooreisen verarbeiten, beklagen sich häufig über den unangenehmen Geruch (den sie Schwefelgeruch nennen), indem er ihnen geschwollene Lippen verursacht. Aus diesem Grunde übertrifft das Low-Mooreisen alles andere englische Eisen an Härte und Zähigkeit. Dasselbe Eisen ist wegen seiner Eigenschaft bekannt, sich leicht in Stangenstahl zu Kutschfedern umwandeln zu lassen, obwohl es keinen höhern Grad von Umwandlung erträgt.

Bekanntlich ist Wootz oder indischer Stahl, eben sowohl als Gussstahl, welcher aus Dannemoraeisen bereitet wurde, ganz besonders zu Schneidinstrumenten geeignet, welche eine äusserst scharfe und feine Schneide erfordern. Aber in solchen Fällen, wo grosse Zähigkeit ohne ein besonders feines Korn erforderlich ist, wo der Stahl bei einem hohen Hitzegrade und in gros-

sen Massen geschweisst werden muss, ist das berühmte russische Eisen CCND weit vorzuziehen, welches ausser einer grossen Menge Silicium und Mangan auch eine grosse Menge Phosphor enthält.

Der Anwesenheit von Schwefel sowohl als Arsenik wird gewöhnlich die Rothbrüchigkeit des Eisens zugeschrieben, und der Schwefel besonders hat in dieser Hinsicht einen schlechten Ruf. Karsten erklärt, dass selbst die Anwesenheit von 0,03375 Schwefel das Eisen ganz untüchtig machen kann, es einer Rothglühhitze zu unterwerfen, weil er schwefelsauren Kalk oder Gips mit Eisenerz in einem Gebläseofen schmelzen liess und das daraus bereitete Eisen völlig rothbrüchig fand, obgleich es blos die eben erwähnte geringe Menge Schwefel enthielt. Er suchte aber nicht die anderen Bestandtheile des rothbrüchigen Gusseisens auf, welches in einem solchen Falle immer Calcium oder Schwefelcalcium, so wie Schwefelsilicium in seiner Zusammensetzung enthält. Wenn eine so geringe Menge Schwefel, wie Karsten angiebt, Eisen rothbrüchig machen würde, so könnte gar kein Schmiedeeisen mit Steinkohle bereitet werden, da selbst das weichste und beste englische Eisen stets mehr Schwefel enthält. Selbst Holzkohle theilt dem Eisen etwas Schwefel mit.

Als einen fernern Beweis von dem, was so eben behauptet worden ist, beziehe ich mich jetzt auf einige Exemplare französisches Gusseisen, das Product der Oefen bei Alais, im Departement du Gard, am Fusse der Cevennen.

Diese Exemplare wurden aus Eisenoxydhydraten bereitet, welche die Gipfel mehrerer Anhöhen von Kalkstein und Kohlensandstein bedecken, die sich über einen langen Strich ausdehnen und ohne Zweifel in diesem Zustande vom Wasser abgesetzt wurden. Der grösste Theil dieses Erzes hat ein vollkommen ocherartiges Aussehen und ist mit Massen von rothem Eisenoxyd gemengt, welches dem aus seiner Auflösung in Säuren durch Aetzammoniak gefällten und auf einem Filter getrockneten so ähnlich ist, dass man unmöglich bei den beiden Exemplaren, wenn sie neben einander liegen, das künstliche von dem natürlichen unterscheiden kann. Da man in Frankreich die Eisenerze blos auf dem trocknen Wege in einem klei-

Digitized by Google

nen mit Holzkohle ausgelegten Schmelztiegel zu probiren pflegt, so erhält man nur die in dem Erze enthaltene Menge metallischen Eisens, und da diese Erze sehr reichhaltig und in grossem Ueberschusse vorhanden sind, so wurde ein grosses Eisenwerk errichtet. Aber die wirkliche Prüfung des Erzes in den Gebläseöfen überzeugte die Eigenthümer sehr bald, dass bei der Auswahl des Erzes zu praktischen Zwecken eine genauere Untersuchung erforderlich ist, als blos 3 Gr. Eisenerz im Laboratorium in einem Tiegel auszuschmelzen.

Das von diesem Erze erhaltene Eisen besitzt unveränderlich die schlechte Eigenschaft, eine grosse Menge Dämpfe beim Erhitzen von sich zu geben und sich nicht schweissen zu lassen, ausgenommen in einem halbflüssigen Zustande. Aber nach dem Schweissen hatte das Eisen natürlich seine Qualität verloren und verbrannte. Dieses Erz ist stets mit basischem arseniksaurem Eisenoxyd gemischt, welches in 100 Th. 7 Th. Arseniksäure und 13,68 Wasser enthält, und ist mechanisch mit Bleiglanz, Bournonit und ähnlichen Mineralien gemengt. Die geringe Menge Arsenik wird in diesem Falle selbst vor dem Löthrohre leicht übersehen, und im Allgemeinen lässt sich die Anwesenheit des Arseniks nur durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas nachweisen.

Die Art, wie die Gebläseöfen mit Steinkohle in Frankreich geleitet werden, ist, ungeachtet des grossen Unterschiedes in den Erzen, in Frankreich ganz dieselbe wie in England, und es werden bis jetzt noch gewöhnlich englische Arbeiter nicht allein zu der Arbeit bei den Puddelöfen, sondern auch bei den Hohöfen gebraucht.

Offenbar ist das oben erwähnte Erz äusserst schmelzbar, und es ist daher eine sehr sorgfältige Auswahl der Flüsse erforderlich, um ein Gusseisen von ziemlich guter Qualität zu erhalten, zumal da in diesem heissen südlichen Klima die verdünnte und trockne Luft einen eigenthümlichen Einfluss auf das Product der Hohöfen unter Umständen, welche ich weiter erklären werde, hervorbringt, so dass ich Monate lang einen verschiedenen Gang der Hohöfen, selbst zu verschiedenen Tageszeiten, bemerkte.

Ungeachtet des grossen Ueberflusses an reichhaltigen Ei-

Digitized by Google

senerzen in Frankreich, ist es doch bei Weitem schwieriger, ein Eisen von guter Qualität aus ihnen zu erhalten, als aus dem Thoneisensteine in England, und ausgenommen da, wo Eisen mit Holzkohle geschmolzen wird, producirt man Eisen von geringerer Qualität im Vergleich mit dem englischen.

Da ich glaube, dass es sehr belehrend ist, die chemischen Eigenschaften mehrerer Exemplare von solchem Gusseisen, welches von demselben Erze und in demselben Ofen erhalten wurde, zu untersuchen, so werde ich kürzlich 5 Exemplare von Eisen aus dem Ofen von Alais beschreiben.

Ich nenne das erste (a). Es hat ein mattes graues Aussehen, wird aber von etwas weisslichen glänzenden Strahlen durchschnitten, welche mit der plattenförmigen Krystallisation von weissem krystallisirtem Holzkohleneisen eine entfernte Aehnlichkeit haben. Es war etwas hart und spröde und sein spec. Gew. betrug 7,442.

Das zweite Exemplar wurde unter eigenthümlichen Umständen erhalten. Während eines Gusses besonders lief das Eisen von dem Herde in die Formen im Sande, und die schnelle Zusammenziehung des äussern Theiles dieser Eisenmassen trieb den noch flüssigen innern Theil durch die Oberfläche der Eisenmassen wie eine Quelle heraus. Das auf diese Weise ausgetriebene Eisen ist das Exemplar (b). Es hat ein silberartiges weisses Aussehen, zerbrach mit grossen krystallinischen Flächen, welche sich einigermaassen einem cubischen Bruche näherten, und hatte ein spec. Gew. von 7,33.

Das Exemplar (c) war auch völlig silberweiss und zeigte ein grobes perlartiges Korn, liess sich leicht zerbrechen und sein spec. Gew. war 7,582.

Das Exemplar (d) war sehr strengflüssig, liess sich im Frischfeuer kaum schmelzen und eignete sich durchaus nicht für den Puddlingsprocess. Sein spec. Gew. war 7,61.

Das Exemplar (e) ist aus grauem Gusseisen bereitetes Schmiedeeisen, welches blos aus einigen Güssen während des Beginnens der Arbeit in den Hohöfen erhalten wurde. Seine Eigenschaften sollen nachher angegeben werden.

Nach Behandlung des Exemplars (a) mit Chlorwasserstoffsäure auf die zuvor angegebene Weise bemerkte ich, dass während des letzten Waschens des Schwefelbleies mit siedend heissem destillirtem Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure an-

Digitized by Google

gesäuert war, sobald dieses Wasser in die Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd tropfte, die Oberfläche der Flüssigkeit eine schöne glänzende, zinnoberrothe Farbe während der Bildung von Chlorblei annahm. Sobald eine beträchtliche Menge von der gefärbten Flüssigkeit gesammelt war, goss ich dieselbe in ein andres Glas ab und fand den nächsten Tag, dass sich der Färbestoff abgesetzt hatte und von schönen rothen, nadelförmigen Krystallen durchkreuzt war. Diese Krystalle lösten sich beim Waschen mit Wasser unter Verlust ihrer Farbe auf, waren in Alkohol nicht löslich und gaben beim Erhitzen in einer Glasröhre einen sehr stechenden, dem Cyan etwas ähnlichen Geruch von sich.

Die flüssige Auflösung roch sehr stark nach dem aus dem Gusseisen entwickelten Wasserstoffgas, und ich bin überzeugt, dass diese Verbindung von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel mit dem Bleioxyde ein Salz bildet, welches noch deutlicher ist, wenn die Säure, in der das Gusseisen aufgelöst wird, so schwach ist, dass sich wenig oder kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Wird essigsaures Bleioxyd angewendet und das Blei durch Schwefelsäure sorgfältig niedergeschlagen, so wird diese Verbindung von dem Blei abgeschieden und schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Menge ist unglücklicher Weise zu gering, und der einzige Weg, eine Vorstellung von seiner Zusammensetzung zu erhalten, besteht darin, dass man den Wasserstoff mit Sauerstoff detonirt *).

Ein andrer merkwürdiger Umstand ist der, dass bei Bestimmung der Menge des in dem Eisen enthaltenen Arseniks durch Kochen desselben in Königswasser, Eintröpfeln der neutralisirten filtrirten Flüssigkeit in Schwefelwasserstoff-Ammoniak

---

*) Eine Reihe von Versuchen, die ich kürzlich und seit dem Abfassen obiger Abhandlung angestellt habe (welche blos die während meiner Reise durch England und Frankreich vorgenommenen Versuche enthält) bestätigen völlig diese Meinung. Ich werde diesen Gegenstand noch weitläufiger in einer Abhandlung über die Gase darlegen, welche sich bei der Behandlung des Eisens mit Säuren entwickeln, und zugleich einen neuen tragbaren Apparat zur Analyse der zusammengesetzten Radicale (der organischen Chemie) beschreiben, vermittelst dessen der Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff der Verbindung blos in einer Operation leicht bestimmt wird.

und sorgfältiges Zersetzen der Lösung mit Säure, der gefällte Schwefel während seiner Auflösung in Königswasser stets eine schwarze schuppige, schwere Substanz absetzte, welche dunkler als Graphit war. Von 12,89 Gran dieses Schwefels schied ich 0,36 Gran dieser schwarzen Schuppen ab. Beim Erhitzen derselben in einer Glasröhre entwickelte sich Schwefel, und schwarze matte Schuppen blieben zurück = 0,1438 Gran. Diese schwarzen Schuppen waren in keiner Säure löslich und schienen unter dem Mikroskope mit weissen durchsichtigen Körnern gemengt zu sein. Ein Theil dieser Schuppen fing beim Erhitzen auf einem Platinbleche Funken zu werfen an, glühte sehr lebhaft, was nach einiger Zeit aufhörte, und hinterliess ein weisses Pulver, mit diesen durchsichtigen Körnern gemengt. Das Pulver glich vor dem Löthrohre der Kieselerde, und die Schuppen bestanden daher wahrscheinlich aus Schwefelsilicium oder aus einem Gemenge von Schwefelsilicium mit metallischem Silicium. Oder es könnte vielleicht als eine Verbindung von Schwefel, Kohlenstoff und Silicium betrachtet werden. Betrachten wir es als ein blosses Schwefelsilicium, so könnte man die nicht sehr wahrscheinliche Formel $Si S_6$ erhalten.

Der Rückstand von der Auflösung dieses Eisens in Chlorwasserstoffsäure zeigte beim Erhitzen im Tiegel keine Neigung, wie die vorher erwähnten Exemplare, zu glühen. Er lag noch dunkel auf dem Boden, nachdem der Tiegel schon lange bis zum Rothglühen erhitzt war, und nach viermaligem Glühen war sein Aussehen nur sehr wenig verändert.

Er nahm zu nach dem ersten Glühen	um	0,064
nach dem zweiten	—	0,209
nach dem dritten	—	0,096
nach dem vierten	—	0,016
		0,385.

35 Gran des Exemplars (a) liessen bei einem 5 Minuten langen Kochen in Königswasser blos einen Rückstand = 3,7625. In dieser Auflösung wurden die vorher erwähnten schwarzen Schuppen erzeugt.

Dieselbe Menge Eisen, in einer Retorte mit verdünnter Salpetersäure behandelt, liess blos 2,30 Gran Rückstand, ohne Entwickelung von kohlensaurem Gas, was beweist, dass sich während der Auflösung eine neue Verbindung bildet, von der Stickstoff und Wasserstoff einen Hauptbestandtheil ausmachen.

Digitized by Google

Bei Behandlung derselben Menge Eisen mit noch mehr verdünnter Salpetersäure entwickelte sich kohlensaures Gas und der Rückstand betrug 3,144 Gran. Aus diesem Rückstande wurde durch Kochen mit Salpetersäure in einer Platinschale sehr bald Schwefel abgeschieden, welcher nach Erneuerung der Säure entfernt wurde, und bei nochmaligem Kochen derselben, bis zur völligen Vollendung der Zersetzung, wurde vollkommen weisse Kieselerde abgeschieden, welche beim Trocknen auf dem Filter mit schönen blauen Flocken gemengt erschien, ähnlich dem phosphorsauren Eisenoxyd.

Die 2,3 Gran Eisenrückstand, bei dem zweiten Versuche in der Retorte behandelt, wurden, nachdem die Wirkung der Säure aufgehört hatte, mit der Säure in eine Porcellanschale gegossen und blieben 6 Wochen lang unangerührt.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde, wie gewöhnlich, ein brauner Bodensatz gefunden und in der Mitte desselben eine weisse Masse, welche aus gallertartigen Granulationen bestand, in denen ziegel- oder zinnoberrothe Puncte, ähnlich der Vanadinsäure, zerstreut waren. Ein grosser Theil dieses gallertartigen Rückstandes behielt die vollkommene Gestalt der Gusseisenstücke bei, von denen sie das Skelet bildeten.

Diese gallertartigen Stücke bestanden inwendig aus gallertartigen Lagen, welche von der zweiten Lage bis zum Mittelpuncte eine schöne blaue Farbe besassen. Sie ertheilten der verdünnten Chlorwasserstoffsäure, die über sie gegossen wurde, eine grüne Farbe, welche durch Ammoniak zerstört und durch Säuren wieder hergestellt wurde. Durch Reagentien sowohl als durch das Löthrohr wurde in der Auflösung nichts als Eisenoxydul, Kohlenstoff und Stickstoff entdeckt und die blauen Farben schienen mir daher ein Cyaneisen (?) zu bilden.

Die gallertartige Masse, durch das Mikroskop betrachtet, bestand aus einer Zusammenhäufung gallertartiger Körner von Kieselerde, in denen zum Wenigsten 10 Mal kleinere Körner von zinnoberrother Farbe zerstreut waren. Die blauen Schichten hatten dieselbe Zusammensetzung, ausgenommen, dass die Kieselerde von der vorher erwähnten blauen Farbe durchdrungen war.

Aus diesen Versuchen können wir sehr deutlich die mechanische Structur des weissen Gusseisens abnehmen, indem sie

Digitized by Google

die innige Verbindung des Siliciums mit Kohlenstoff und Stickstoff darthun.

Das Verschwinden der blauen Farbe in den äusseren Schichten während des Zusammentreffens mit Säure und Luft zeigt die fortschreitende Bildung und Zersetzung an, eben sowohl wie die zerstreuten, der Vanadinsäure gleichenden Körner, und erklärt die mechanische Anordnung der verschiedenen Bestandtheile des Gusseisens.

Das Exemplar (b) zeigt andere merkwürdige Eigenschaften. Bei der Behandlung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure wurde das gelbe, aus Schwefel und Silicium bestehende Pulver, wie bereits vorher erwähnt wurde, stets abgeschieden. 1,80 Gran dieses gelblich-grauen Pulvers, welches als eine klebrige Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm, auf einem Platinbleche erhitzt, verloren 0,80 Gran Schwefel. Die zurückbleibenden 1,00 von diesem gelblich-grauen Pulver, mit kohlensaurem Natron geglüht, zogen sich zu einem gelblich-braunen Kuchen zusammen, der sehr stark an dem Tiegel hing. 2 grasgrüne Tropfen von mangansaurem Natron hingen an dem Deckel. Kieselerde im Belaufe von 0,1611 wurde abgeschieden. Eisenoxyd = 0,855; Thonerde = 0,028.

Wenn wir den Schwefel als mit dem Eisen verbunden betrachten, so gleicht die Formel einem Doppeltschwefeleisen und wir haben:

Silicium	0,077
Schwefeleisen	0,945
Schwefel	0,800
	1,822,

oder, wenn wir die Bestandtheile, wie sie erscheinen, nehmen:

Silicium	0,07739
Aluminium	0,01842
Eisen und Mangan	0,85500
Schwefel	0,80000
	1,75081.

Dieses abgeschiedene gelbe Pulver war in Königswasser löslich, so wie in Aetzammoniak.

Ferner löste ich 20 Gran von diesem Exemplar Gusseisen in Königswasser auf. Es wurde schnell und heftig angegrif-

Digitized by Google

fen und liess einen schwarzen kohligen Rückstand zurück. Dessenungeachtet blieben 1,11 Gran Eisen unaufgelöst, welches ich sorgfältig wusch und abschied. Die Auflösung wurde dann bis zur Trockne abgedampft, mit ihrem fünffachen Gewicht Natron vermischt und einer Weissglühhitze in einem Holzkohlenfeuer ausgesetzt. Es ergab sich nachher, dass die Masse eine gelblich-braune Farbe besass und mit schwarzen Klümpchen durchmengt war. Mehrere weisse Tropfen hingen an dem Deckel. Es wurde angesäuertes Wasser darüber gegossen und das Ganze einige Zeit digerirt. Es bildete sich eine hellgraue trübe Flüssigkeit; aber die Masse auf dem Boden war nicht sehr angegriffen. Nach dem Wechseln der Säure hörte ihre Wirkung sehr bald wieder auf. Beim Zusetzen von mehr Säure begann die Wirkung wieder sehr heftig. Die ganze Masse in dem Schmelztiegel wurde in eine schwarze klebrige Masse umgewandelt, welche den ganzen Tiegel anfüllte, während sich mit einem besonders durchdringenden zischenden Geräusch Kohlensäure entwickelte. Ich goss das Ganze in eine Porcellanschale. In der grünen Flüssigkeit schwamm eine schwarze flokkige Masse in beträchtlicher Menge. Nach einiger Zeit entwickelte sich Wasserstoffgas und die schwarze Masse fing an, allmählig an Umfang abzunehmen, bis alle Spuren derselben verschwunden waren, wobei die anfangs grüne Farbe der Flüssigkeit sich in eine gelbe verwandelte.

Die Entwickelung von Wasserstoffgas bewies, dass die schwarze Masse ein reducirter metallischer Körper, entweder Silicium oder Eisen, gewesen sein muss. Es ist sehr merkwürdig, dass das Alkali ein solches reducirendes Vermögen äusserte, welches von der mit dem Eisenoxyd verbundenen kohligen Substanz herzurühren scheint. Dieser Fall kam mir noch niemals vor.

Die abgeschiedene Kieselerde wog	=	0,5148
das Eisenoxyd wog	=	8,9041
		9,4189.

Die Bestandtheile dieser Exemplare, auf die gewöhnliche Weise bestimmt, werden in folgender Tabelle aufgeführt, wozu ich die vorhergehende Analyse der Vergleichung wegen gesetzt habe.

Digitized by Google

Bestandtheile.	Graues französ. Eisen.	Weisses Walliser Eisen.	Creuzot-eisen.	Eisen (a).	Eisen (b).	Eisen (c).	Exemplar (d).	Stahl.
Silicium	4,86430	1,00876	1,0090	1,860	2,006	0,4828	2,9784	0,5204
Aluminium	1,00738	0,08571	0,0606	0,108	0,098	0,0134	0,0876	0,000
Kohlenstoff	3,38000	4,30000	1,9100	5,800	4,750	2,7500	4,269	1,42800
Stickstoff	0,00000	0,76371	0,7205	0,874	0,565	1,0360	0,6386	0,18310
Schwefel	0,17740	0,32018	1,1050	0,645	0,800	0,3800	0,433	1,00200
Arsenik	0,00000	0,00000	0,0000	4,050	2,560	4,0800	3,840	0,93400
Antimon	0,00000	1,59710	0,0000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,12100
Chrom	0,00000	0,00000	1,3820	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00000

Auf 35 Gran dieser Eisensorten.

Bestandtheile.	Graues französ. Eisen.	Weisses Walliser Eisen.	Creuzot-eisen.	Eisen (a).	Eisen (b).	Eisen (c).	Exempl. (d).	Stahl.
Rückstand in Säuren	5,53	6,7700	12,005	10,890	16,625	9,45	10,045	1,995
Zunahme des Gewichts nach dem Glühen	0,000 (ging verl.)	0,9084	2,697	0,385	1,880	1,82	0,880	0,059
Flockig. Pulver nach d. Kochen mit Chlorwasserstoffsäure	4,762 grau.	0,6270 grau.	1,603 grau.	2,316 grau.	2,036 schwarz.	0,485 schwarz.	2,044 schwarz.	0,381 grau.

Eine, die Gewichtszunahme in den verschiedenen Stadien des Glühens enthaltende Tabelle.

	Graues französ. Eisen.	Weisses Walliser Eisen.	Crenzot-eisen.	Eisen (a).	Eisen (b).	Eisen (c) Verlust.	Stahl.
1tes	0,000	0,173	0,000	0,064	0,1454	1,14	0,059
2tes	0,000	0,584	0,450	0,209	0,8000	1,16	0,000
3tes	0,000	0,043	0,846	0,096	0,560	0,80	0,000
4tes	0,000	0,000	0,810	0,016	0,218	0,00	0,000
5tes	0,000	0,000	0,210	0,000	0,000	0,00	0,000
6tes	0,000	0,000	0,162	0,000	0,000	0,00	0,000
7tes	0,000	0,000	0,144	0,000	0,000	0,00	0,000
8tes	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,00	0,000
9tes	0,000	0,000	0,054	0,000	0,000	0,00	0,000
10tes	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000

Wenn man gepulvertes Eisen mit einem Strome trocknen Chlorgases behandelt, wird immer eine Menge Silicium von dem zurückbleibenden Kohlenstoff und Stickstoff zurückgehalten, und diess ist gleichfalls ein Beweis, dass eine gewisse Menge Silicium chemisch mit dem Kohlenstoffe verbunden ist, da kein Alkali das Vermögen besitzt, es auszuziehen *).

*) Bei Exemplaren, in welchen das Silicium mit dem Eisen verbunden ist, bleibt das Silicium nach der Auflösung des Eisens in Säuren in Gestalt weisser und etwas gallertartiger Körner zurück, wie wir bei dem grauen Eisen von Vienne sahen. Wo dagegen der Kohlenstoff mit dem Silicium in nicht zu grosser Menge verbunden ist, reicht selbst eine Weissglühhitze nicht hin, diesen Kohlenstoff zu verbrennen, wie es bei den schwarzen zweiten Rückständen des Eisens (b), (c) und (d) der Fall ist.

Digitized by Google

Bestandtheile.	Graues französ. Eisen.	Weisses Walliser Eisen.	Eisen von Creuzot.	Eisen (a).	Eisen (b).	Eisen (c).	Eisen (d).	Stahl.
Kohlenstoff und Stickstoff	3,412	5,3920	2,086	6,5000	5,2696	4,02	3,5190	1,7265
Silicium	0,138	*)1,008	0,702	0,4804	0,4804	0,32	0,4804	0,2740
Letzte Rückstände nach dem Glühen und Ausziehung durch Säuren.								
Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff . .	3,700	3,276	(3,58 0	4,7600	3,811	0,912	2,9754	0,3230
Silicium	4,812	1,009	1,000	1,8500	2,006	0,473	2,8671	0,5191
	grau.	grau.	grau.					

*) Wenn wir das von dem Chlor zurückgelassene Silicium in dem weissen Walliser Eisen vergleichen, so finden wir es der wirklichen bestimmten Menge des Siliciums gleich. In allen anderen Exemplaren hatte das Chlor das ganze oder einen grossen Theil des Siliciums mit sich fortgerissen, nämlich wo es mit dem Eisen verbunden war, wie in dem Gusseisen von Vienne. Aber blos in diesem Exemplar schien das ganze Silicium mit Kohlenstoff verbunden zu sein, auf welche Verbindung das Chlor keine Wirkung äussert.

Digitized by Google

Wir sehen hier die Verbindung von Kohlenstoff mit Silicium, deren Menge fast immer constant ist. Wenn wir ferner die verschiedenen Verhältnisse der Zahlen in den obigen Tabellen betrachten, so finden wir, dass die weissen Eisensorten (a), (b), (c), (d) sich sehr deutlich durch die verschiedenen Mengen von Kohlenstoff und Silicium charakterisiren. Exemplar (c) war in dem Frischfeuer sowohl als in dem Puddlingsofen sehr schwierig zu behandeln und hatte ein grosses rundliches, silberweisses Korn, das sich während des Erkaltens recht sehr zusammenzog. Exemplar (d) war sowohl in dem Frischfeuer als in dem Puddlingsfeuer fast unschmelzbar und erzeugte ein sowohl rothbrüchiges als kaltbrüchiges Eisen, welches sich unter keinen Umständen schweissen liess. Die Menge von Schwefel und Arsenik kann nicht die Ursache dieser sonderbaren Beschaffenheit sein, da beide Bestandtheile in geringerer Menge in (c) und (d) als in den Exemplaren (a) und (b) vorkommen. Das Silicium allein ist in dem letzten Exemplare vorherrschend. Wenn wir aber die Menge seines Siliciums mit der in dem zuerst analysirten grauen Eisen von Vienne erhaltenen vergleichen, so finden wir es in zweimal so grosser Menge darin. Dessenungeachtet war das Eisen so flüssig wie Wasser. Die wirkliche Ursache des Unterschiedes in der Qualität dieser 2 letzten Exemplare muss daher in der verschiedenen damit verbundenen Menge von Kohlenstoff und Silicium gesucht werden, und wirklich zeigen uns die Tabellen, dass die Menge Kieselerde im Verhältniss zum Kohlenstoff in dem Maasse zunimmt, als die verschiedenen Exemplare an Schmelzbarkeit abnehmen. Es folgt daher natürlich, dass, je mehr Kohlenstoff mit dem Silicium verbunden, desto weniger Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden ist, und folglich zeigen unsere Rückstände die Eigenschaft, durch einen geringen Grad von Hitze glühend zu werden. Und in der That verlor der Rückstand des letzten Exemplars nach dem ersten Glühen, statt zu gewinnen, wie es bei allen anderen Exemplaren der Fall war, und die Zunahme nach dem ersten Glühen war ausserordentlich klein in Vergleich mit der aller anderen im Anfange erwähnten Exemplare.

Blicken wir auf das Exemplar des zuerst von den Eisenwerken zu Maesteg analysirten Eisens zurück, so kamen wir, wie wir sahen, auf den Schluss, dass der zweite Theil dieses

Rückstandes, welcher während des ersten Glühens weder an Gewicht zunahm noch verlor, in 3 Gran folgende Zusammensetzung zeigte:

metallisches Kohlenstoffeisen	1,040728
metallisches Eisen	1,12268
Kohlenstoff	0,44138
Silicium	0,159500
Kohlenstoff	0,275500.

In der That hängt die Eigenschaft, auf diese Weise glühend zu werden, von dem Kohlenstoffeisen ab. Der Rückstand von der Behandlung mit Säuren verliert die Eigenschaft, verbrannt oder oxydirt zu werden eben sowohl als das entsprechende Eisen in dem Puddlings- und Glühofen, und die Schwierigkeit, Gusseisen in Schmiedeeisen zu verwandeln, nimmt in dem Verhältnisse zu, als sich das Kohlenstoffeisen in den Gusseisensorten vermindert.

Das Exemplar (e) wurde aus grauem Gusseisen bereitet, welches in demselben Ofen und aus demselben Erze erzeugt worden war. Es wurde in dem Puddlingsofen sehr flüssig und erfüllte den Ofen während des Kochens mit unzähligen glänzenden Funken, die sich mit zischendem Geräusch entwickelten, als wenn eine grosse Masse von weissglühendem Eisen verbrennte. Ich bereitete vortreffliches welches Schmiedeeisen daraus, aber die Stangen hatten die Eigenschaft, sich unter keinen Umständen schweissen zu lassen, ungeachtet das Eisen nicht im Geringsten rothbrüchig war.

Ich liess ein Bündel dieses Eisens, welches aus 6 einzelnen breiten, gepuddelten Stangen bestand, 6 Stunden lang in einem Glühofen, während welcher Zeit mehrere Male ähnliche Bündel von andrem Eisen in den Ofen gebracht worden waren. Jedoch zeigte dieses Bündel nicht die geringste Neigung, sich schweissen zu lassen. Es lag trocken in der Flamme und schien jeden Augenblick härter und trockner zu werden, bei einer Weissglühhitze, wobei sich alle anderen Eisensorten leicht schweissen liessen. Nach der Entfernung aus dem Ofen war es mit grossen Blasen bedeckt, welche genau denen von Blasenstahl aus dem Stahlofen glichen. Von aussen war es silberweiss und zeigte sehr geringe Spuren von Oxydation. Das Innere des Bruches glich hinsichtlich des Aussehens sehr dem

Digitized by Google

Blasenstahl, indem es die cubische Krystallform und inwendig grosse Blasen zeigte, welche, wie gewöhnlich, eine blaue und gelbe Farbe hatten. Es liess sich sehr gut schmieden, wurde jedoch nur sehr wenig hart. Bei der Analyse fand sich eine beträchtliche Menge sowohl von Kohlenstoff als Arsenik darin, aber keine Spur von Silicium. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure dauerte die Gasentwickelung über 3 Wochen. Das sich entwickelnde Gas hatte keinen Geruch, was beweist, dass Kohlenstoff, zum Wenigsten allein, nicht die Ursache sein kann, dass der Wasserstoff den unangenehmen Geruch dieser Art hat. Der Rückstand der Auflösung war schwarz, rauchte während des Glühens sehr und liess eine geringe Menge von schmuzig-rothem Rückstande zurück, welcher in Chlorwasserstoffsäure völlig löslich war und blos einige kleine schwarze Schuppen zurückliess. Die Auflösung enthielt Eisen, aber keine Spuren von Kieselerde.

Ich muss hier eine nur wenig bekannte Thatsache erwähnen, dass nämlich alle Eisenstücke, welche in einem Glühofen schweissen sollen, auf einem Boden liegen müssen, welcher eine grosse Menge freier Kieselerde enthält. Wird das Eisen in einem solchen Glühofen erhitzt, so werden das Silicium und das Eisen auf der Oberfläche der Masse oxydirt und bilden eine sehr zähe, halb geschmolzene Schlacke, welche den Zutritt der Luft durchaus nicht verhindert. Das Eisen würde verbrennen, wenn sich nicht die Kieselerde der Sohle mit der ihr zunächst befindlichen Masse verbände, ein flüssiges Silicat bildete und eine gleiche Menge Kieselerde an die oberste Eisenstange abgäbe, bis diese flüssige Masse sich über die ganze Eisenmasse und ihre Zwischenräume verbreitet hat. Eisenmassen, welche auf einer Schlackenunterlage erhitzt werden, lassen sich nicht schweissen, sondern verbrennen, was, wie ich bemerkt habe, häufig übersehen wird.

Wird Eisen auf einem aus kieselerdehaltiger Substanz bestehenden Boden lange Zeit und bei dem höchsten Hitzegrade erhitzt, so wird die Kieselerde des Bodens sowohl durch den Kohlenstoff des Eisens als durch den der Flamme reducirt und macht das Gewebe des Eisens durch seine Verbindung damit locker, so dass es endlich schmilzt, wodurch das entsteht, was man gewöhnlich verbranntes Eisen nennt.

Digitized by Google

Das Silicium ist in der That die Ursache von der Eigenschaft des Eisens, sich schweissen zu lassen. Daher ist Kieselerde zuweilen die Ursache, dass Schmiedeeisen in unsern gewöhnlichen Feuern schmilzt. Die allgemeine Annahme, dass Schmiedeeisen sogar in Sefström's oder Knight's Gebläseofen geschmolzen werden könne, ist ganz irrig. Eine genaue Analyse des Eisens vor und nach dem Schmelzen überzeugt uns bald von der Richtigkeit dieser Behauptung, und wir finden stets, dass das Eisen sich während des Schmelzens entweder mit Kohlenstoff oder mit Silicium, oder mit beiden verbunden hatte. Wir haben oben gesehen, dass Eisen, selbst wenn es eine grosse Menge Kohlenstoff enthält, zuweilen einen vollkommen geruchlosen Wasserstoff entwickelt, und ein geruchloser Wasserstoff ist daher kein Beweis, dass das Eisen chemisch rein ist. Das Schweissen des Eisens besteht in der Erhitzung der in der Masse enthaltenen Skeletkörner des Eisens, um alle ihre Attractivkräfte zu erregen, zugleich aber auch, um ihre Verbindung mit einem andern Körper, besonders dem Kohlenstoffe, zu verhindern, in welchem Falle blos die Skeletkörner einander anziehen und sich vereinigen. Die Attractivkräfte dieser Körner zum Kohlenstoffe entwickeln sich blos in der Weissglühhitze, und es ist ein Irrthum, der selbst in der letzten Ausgabe von Turner's Chemie noch vorkommt, dass sich Eisen bei Rothglühhitze schweissen lasse. Kommen die Körner des Eisens bei Weissglühhitze wirklich mit Kohlenstoff in Berührung, oder ist keine hinreichende Menge Kohlenstoff während des Puddelns verbrannt worden, so kommen die Skeletkörner, statt sich an einander anzuhängen, während der zusammenpressenden Kraft der Hammerschläge in eine Art von Fluss, nehmen eine krystallinische Form an und erzeugen eine Art von kaltbrüchigem Eisen.

Chemisch reines Eisen konnte ich niemals zum Schweissen bringen. Ich verschaffte mir chemisch reines Eisen, indem ich Eisenoxyd (aus dem alle Spuren von Kieselerde durch wiederholte Auflösungen und Abdampfungen sorgfältig entfernt waren) in einem Strome von Wasserstoff reducirte und es in einer zuvor mit trocknem Wasserstoff gefüllten Platinröhre hermetisch verschloss. Mehrere dieser Röhren wurden verschiedenen Hitzegraden ausgesetzt, von der dunkeln Rothglühhitze

Digitized by Google

bis zur Weissglühhitze, und gehämmert, um dem eingeschlossenen Eisenpulver Consistenz zu geben. Es zeigte aber niemals Spuren von Zusammenhang oder beginnendem Schweissen und erschien selbst unter dem Mikroskope unverändert.

Wir haben eben gezeigt, dass besonders das Silicium dem Eisen die Eigenschaft ertheilt, sich schweissen zu lassen. Wir sahen aber auch bei dem letzten Exemplare des untersuchten Eisens, dass selbst eine beträchtliche Menge von in dem Eisen enthaltenem Kohlenstoff ihm nicht die Eigenschaft ertheilt, nach dem Erhitzen und Abkühlen in Wasser hart zu werden. Ausser diesem letzten Exemplare von Eisen schmolz ich reines Eisen mit 3 p. C. aus Zucker bereiteter Kohle in einem irdenen Tiegel bei sorgfältig geleiteter Hitze, bis es ganz flüssig geworden war, und goss es in einen gewöhnlichen Einguss für Gussstahl. Dieses Eisen zeigte im Bruche eine grosse runde Körnung von bläulich-weisser Farbe, welche dem vorher erwähnten Exemplare (c) glich. Unter dem Hammer zeigte es sich ausserordentlich weich und zäh, wie Taberg-Eisen, wollte aber durchaus nicht hart werden, wenn es rothglühend in Wasser getaucht wurde, ungeachtet es 2,5 p. C. Kohlenstoff enthielt. Aber es enthielt kaum Spuren von Silicium, und ich fand, als ich die flüssige Mischung längere Zeit bei einem höhern Grade von Hitze erhielt, dass das Silicium zugenommen hatte und mit ihm die Eigenschaft, hart zu werden.

Ich habe früher erwähnt, dass, wenn Eisen bei der Erhitzung in einem Reverberirofen mit kieselerdehaltiger Substanz zusammentrifft, es einen Theil des Siliciums einsaugt. Aber es ist jetzt die Frage, warum das vorher erwähnte Exemplar (e) kein Silicium aus dem Boden des Ofens einsog, sondern sich dafür mit dem Kohlenstoffe der zersetzten Flamme verband. Die Antwort darauf ist leicht. In dem Gusseisen, aus welchem das Exemplar (e) bereitet war, befanden sich Silicium, Eisen und Arsenik mit einander verbunden. Arsenik in Verbindung mit Silicium hat die Eigenschaft, das letztere leichter oxydirbar zu machen, so dass der grössere Theil des Siliciums vor dem Arsenik verschwindet. Hierdurch wird das bereits erwähnte ausserordentlich zischende Geräusch während des Aufkochens des Exemplars (e) in dem Puddlingsofen hervorgebracht. Das auf diese Weise bereitete Schmiedeeisen hatte sein Silicium ganz verlo-

ren, ohne welches kein Eisenoxyd hinreichend flüssig werden kann, um der reducirenden Kraft der Flamme zu widerstehen. Das Eisenoxydul, wo es gebildet war, bestand aus einem trocknen Pulver, welches durch die Wirkung der Flamme schnell in den metallischen Zustand reducirt wurde, indem es sich zugleich mit Kohlenstoff verband und allmählig die ganze Masse in ein Kohlenstoffeisen umwandelte. Enthält dagegen das Eisenoxydul Kieselerde in hinreichender Menge, so erzeugt sich ein sehr flüssiges Eisensilicat, welches nicht die Fähigkeit besitzt, sich durch die Flamme reduciren zu lassen, und sich daher über die ganze Oberfläche ausbreitet, wodurch gleichfalls die Wirkung der Flamme auf das Eisen verhindert wird. Der Zustand, in welchem die Molecüle sowohl des Schmiedeeisens als des Gussstahles existiren, scheint niemals in Betrachtung gezogen worden zu sein, und sowohl das Schmiedeeisen als der Schmiedestahl sollten sich vom Gusseisen und Gussstahl blos hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften unterscheiden. Diess ist aber ganz irrig. Die Eigenschaften des Schmiedeeisens und des Schmiedestahles rühren von der mechanischen Kraft des Hammers her, und sobald sie die durch den Hammer bewirkte eigenthümliche Anordnung ihrer Molecüle verlieren, so ändern sich diese Eigenschaften gänzlich *). Die Bereitung des Schmiedeeisens aus Gusseisen zeigt diess sehr deutlich. Das Eisen wird in einen halb geschmolzenen Zustand versetzt, worin die grösseren Krystalle des Eisens, Körner genannt, ihre Attractivkraft hinsichtlich der Lage verlieren. Aber die kleineren krystallinischen Zusammenhäufungen der Eisenmolecüle verlieren niemals ihre Form oder Structur, sondern behalten sie während des Frischens, und die entstehende Schlacke hält blos die kleinen Eisenkrystalle auseinander und verhindert durch Einhüllung derselben, dass sie direct auf einander wirken. Die erweichten, aber nicht flüssigen Körner des Eisens fangen jetzt an, der umgebenden Masse Sauerstoff zu entziehen, welcher sogleich

*) Die eigenthümliche Eisensorte, aus der in Stahlfedermanufacturen die äusserst feinen Meissel verfertigt werden, um den Spalt in die Feder zu schneiden, wird durch lange fortgesetztes und gehörig angewandtes Hämmern bereitet.

Digitized by Google

durch den Sauerstoff *) der Luft ersetzt wird, und erzeugen auf diese Weise mit dem Kohlenstoffe des Eisens sowohl Kohlenoxydgas als Kohlensäure. Die Entwickelung dieser Gasarten bewirkt das wohlbekannte Aufwallen der ganzen Masse. In diesem abgesonderten Zustande der Molecüle wirkt die Hitze sehr schwierig auf dieselben, und es ist in der That allen Arbeitern wohlbekannt, dass mehrere Metalle desto schwerer umzuschmelzen sind, je mehr sie zertheilt sind.

Jedes Eisenkorn, welches sich nicht in einem flüssigen Zustande befindet, wird durch den Verlust des Kohlenstoffes, Siliciums u. s. w. in die Basis von Schmiedeeisen umgewandelt, indem es blos ein Skelet von den Körnern des Gusseisens zurücklässt. Alle krystallinischen Flächen werden zerstört und es hängen die Krystalle nicht mehr durch ihre Krystallflächen mit einer Kraft, die leicht überwunden werden kann, zusammen, sondern eine unzählige Menge von Puncten des Skelets der Krystalle hängen in allen Richtungen der Adhäsionskraft zusammen, und da ich vorher bemerkt habe, dass die Skeletkörner von Natur sich nicht in einem flüssigen Zustande befinden, so ist der früherhin von dem Kohlenstoffe, dem Silicium und den verzehrten Eisentheilchen eingenommene Raum immer noch leer. Das Eisen äussert daher in diesem Zustande eine sehr grosse zersetzende Kraft auf alle chemischen Körper, wie es mit dem bei einem niedrigen Hitzegrade von Wasserstoff reducirten Eisenoxyd der Fall ist. Durch diese Thatsache wird gleichfalls der Umstand erklärt, welchen ich oft beobachtet habe, dass bei Anwendung schlechter Kohlen, oder wenn der Zug des Ofens nicht gehörig geleitet wird, das Eisen, welches während der ersten Hälfte des

*) Wenn man eine dem Helme einer Destillirblase gleichende Bedeckung von Eisenblech auf das kochende Eisen setzt, deren Röhre durch die Thüre des Ofens geht und in Wasser oder Quecksilber taucht, so bemerkt man bald, dass Luft absorbirt wird und dass das Wasser in der Röhre zu steigen anfängt. Lässt man einen ununterbrochenen Strom von Luft in diesen Apparat, so wird das Kochen bald wieder hergestellt. Ich bediente mich eines ähnlichen Apparates, um die Natur der entweichenden Gase zu erkennen, nachdem die siedende Masse mit verschiedenen chemischen Agentien vermischt worden war.

Digitized by Google

Puddlingsprocesses seinen ganzen Schwefel durch chemische Mittel verloren hatte, am Ende des Processes mehr Schwefel gab, als das Gusseisen vor dem Puddlingsverfahren enthielt.

Die leeren Räume in den Skeletkörnern, welche die Eisenmassen in den Puddlingsöfen ausmachen, werden sogleich geschlossen, wenn das Eisen unter den Hammer gebracht wird, und folglich hört die zersetzende Kraft auf. Wenn aber das auf diese Weise erhaltene Schmiedeeisen wiederum eine beträchtliche Zeit in einer Weissglühhitze erhalten wird, so öffnen sich gewissermaassen die verschlossenen Poren wieder, ihre Attractivkraft gegen chemische Agentien erscheint wieder, und so, um einen Fall zu erwähnen, verbindet sich das Eisen in dem Cementirofen mit Kohlenstoff, indem es Cementstahl bildet, ohne die Juxtaposition des Siliciums und der Eisenmolecüle in der cementirten Stange zu verändern. Wird eine solche cementirte Stange einem angemessenen Hitzegrade ausgesetzt, so lässt sie sich mit einer andern ähnlichen Stange zusammenschweissen, da das mechanische Gewebe des Eisens noch nicht verändert worden war. Anders aber verhält es sich, wenn der cementirte Stahl, statt blos erweicht zu werden, durch Schmelzen in einen vollkommen flüssigen Zustand versetzt wird. In diesem Falle verbinden sich das Eisen und Silicium inniger mit dem Kohlenstoffe, den sie während des Cementirens einsaugen. Das Kohlenstoffsilicium scheidet sich theilweise von dem Kohlenstoffeisen ab und krystallisirt während einer langsamen Entwickelung von Kohlenoxydgas, besonders wenn nicht mehr als ein bestimmtes Kohlenstoffeisen in dem Stangenstahle enthalten ist. Dadurch wird das eigenthümliche Aussehen erzeugt, durch das sich der Damascenerstahl auszeichnet *). Da der Wootz

*) Als Beweis, dass im geschmolzenen Stahle eine wirkliche Trennung zwischen dem Kohlenstoffsilicium und Kohlenstoffeisen stattfindet, beziehe ich mich auf einen in Wilson's Stahlmanufactur zu Sheffield gemachten Versuch, als ich englisches Eisen mit Lampenschwarz und Zuckerkohle schmolz. Die geschmolzene Mischung wurde in einen zu gewöhnlichem Gussstahl gebrauchten Einguss gegossen, von dem eine Seite heisser als die andere war. Nach dem Abkühlen der Metallstange fand sich, dass die eine Hälfte ihres Querbruches krystallisirt und die andere granulirt war. Sie gab unter dem Hammer eine Stange, von der die eine Hälfte der kurzen

Digitized by Google

oder indische Stahl blos ein Gusseisen ist und daher keinen Theil seines Siliciums oder Aluminiums verloren hat, welche eine Stange Schmiedeeisen in grösserem oder geringerem Maasse verliert und die sie niemals während des Cementirens wiedererhält, so sind diese Silicium- oder Aluminiumkrystalle mehr im indischen Stahle entwickelt als in dem, welcher auf die gewöhnliche Weise bereitet ist. Da daher Eisen während des Cementirens blos fähig ist, Kohlenstoff einzusaugen, so müssen das Silicium und andere elektro-negative Metalle bereits in dem Eisen enthalten sein, um guten Stahl zu geben, und aus diesem Grunde sind blos gewisse Arten von Eisen geeignet, guten Stahl zu geben. Alles Eisen, und besonders das englische, hat während des Puddelns weit mehr Silicium als Kohlenstoff verloren und seine Körner sind mit einer äusserst dünnen Schicht eines Eisensupersilicates vermischt, welches während des Cementirens blos theilweise reducirt wird und ein anderes Silicat zwischen den Körnern der Stange zurücklässt, was den auf diese Weise erzeugten Stahl stets rothbrüchig macht. Eisen, welches aus reinem Eisenoxyd in sogenannten deutschen Feuern, oder selbst durch einen verschiedenen Process im Puddlingsofen dargestellt wird, ist blos in grossen Zwischenräumen mit fast reinem Eisenoxydul und Eisenoxyd durchwebt, welche während des Cementirens gänzlich reducirt werden. Das sich entwickelnde Kohlenoxyd bewirkt die grossen Blasen, von denen der Cementstahl den Namen Blasenstahl erhalten hat, und der Sauerstoff des Theiles dieses Gases, welcher mit den Seiten der

---

Achse, welche der krystallisirten Seite des Barren entsprach, vollkommener Stahl und die andere Hälfte das weichste Eisen war, gerade als wenn eine Stahlstange mit einer weichen Eisenstange zusammengeschweisst worden wäre. Der weiche Theil der Stange enthielt eine grosse Menge Kohlenstoff, aber blos Spuren von Silicium.

Bei einem andern ähnlichen Versuche blieb, nachdem der flüssige Stahl in den Einguss gegossen worden war, ein Metallstück von der Grösse eines Hühnereies auf dem Boden des Tiegels zurück. Als ich diess bemerkte, brachte ich den Stahl in den Tiegel zurück und schmolz ihn bei der stärksten Hitze. Als ich ihn wieder ausgoss, fand ich, dass dieses Stück immer noch ungeschmolzen geblieben war. 35 Gr. dieses Metallstückes, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, liessen blos 0,198 Gran eines grauen Rückstandes zurück.

Digitized by Google

Blase zusammentrifft, bewirkt die schöne gelbe und blaue Farbe, womit das Innere der Blase gewöhnlich bedeckt ist.

Es wird allgemein behauptet, dass die cementirten Stahlstangen auf der Aussenseite mehr Kohlenstoff als inwendig enthalten und dass daher das Schmelzen des cementirten Stahles dazu diene, den Kohlenstoff gleichmässiger durch die Masse zu verbreiten. Diess ist ganz der Wahrheit entgegen. Wenn die zu cementirende Eisenstange eine angemessene Dicke hat, so beginnt der Process der Kohlung, wie der Process der Reduction der Eisenerze, fast gleichzeitig im Mittelpuncte und auf der Aussenseite der Stange, und ich fand oft, dass die cementirte Stange im Innern eine grössere Menge Kohlenstoff als auf der Aussenseite enthielt. Die von jedem Theile der Stange eingesogene Menge Kohlenstoff hängt gänzlich von der Menge des zuerst in den verschiedenen Theilen der Eisenstange enthaltenen Kohlenstoffes, so wie von dem darin enthaltenen Kohlenstoffsilicium ab, und dieser verschiedene Grad von Kohlung kann selbst von dem Auge entdeckt werden wegen der verschiedenen in der Stange enthaltenen Krystallformen.

Sowohl dieses als andere chemische Phänomene, welche nicht hinreichend beachtet wurden, lassen sich aus dem Gesetze erklären, nach dem in dem Volta'schen Kreise 1 At. Wasser gleichzeitig an verschiedenen Puncten Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt.

Zum Schlusse füge ich eine Analyse des besten englischen Gussstahles bei, um die neuere Behauptung zu bestreiten, dass die besten Gussstahlstangen blos aus einer reinen Verbindung von Kohlenstoff und Eisen bestehen. Das analysirte Exemplar war ein Bruchstück von einem in meiner Gegenwart in der Werkstatt des Hrn. Redgers zu Sheffield geschmiedeten vortrefflichen Rasirmesser von 7,92 spec. Gew.

	Silicium	0,52043
	Aluminium	0,00000
	Mangan	1,92000
	Arsenik	0,93400
	Antimon	0,12100
	Zinn	Spuren
	Phosphor	0,00000
	Schwefel	1,00200
Lat.		4,49743

Transp.	4,49743
Stickstoff	0,18310
Kohlenstoff	1,42800
Eisen	93,79765
Verlust	0,09382
	100,00000.

35 Gran dieses Stahles, in Chlorwasserstoffsäure von 1,104 spec. Gew. aufgelöst, setzten im Gewölbe der Retorte, bald nachdem die Säure auf das Eisen zu wirken begann, einen dunkeln Ring von kohliger Substanz ab, welcher zweimal den Durchmesser des Raumes hatte, den die Stahlspäne auf dem Boden der Retorte einnahmen. Die innere Seite des Ringes wurde allmählig mit dem schwarzen Rückstande angefüllt, während sich letzterer zugleich in Strahlen um die Feilspäne auf dem Boden der Retorte sammelte, welche in demselben Verhältnisse verschwanden, bis der Raum, den sie einnahmen, ganz mit dem schwarzen Pulver angefüllt war, indem sie allmählig nach dem Mittelpuncte hin zunahmen und jedes Korn dieses schwarzen Pulvers die Form des Stahlfeilspänchens, aus dem es entstanden war, beibehielt. Die Wirkung der Säure und die Gasentwickelung hatte in 3 Wochen nicht aufgehört. Der Rückstand von einer dunkelbraun-grünlichen Farbe betrug 1,995 Gran. Beim Erhitzen in einem Platintiegel erschien ein einzelner glänzender Funke nach dem Mittelpuncte zu, welcher sogleich verschwand. Lange darauf glühte die Masse im Tiegel und hatte an Gewicht um 0,959 zugenommen. Nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure blieben 0,381 Kieselerde zurück, die mit ein wenig Eisen verunreinigt waren. Die grösste Menge des Arseniks war in der Säure enthalten.

Arsenik, Schwefel, Silicium und Stickstoff finden sich in allen den besten englischen Stahlsorten, die ich analysirt habe und die aus Dannemora-Eisen (*Hoop L.* und *double Bullet*) bereitet waren. Ihre relativen Mengen sind in allen Exemplaren fast dieselben. In einigen Exemplaren sehr harten Stahles belief sich der Kohlenstoff auf 1,69 p.C. Es ist kaum nöthig, hinzuzufügen, dass das Arsenik, Antimon und Zinn durch einen Strom von Schwefelwasserstoff und zuweilen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zusammen gefällt wurden. Der Niederschlag wurde in 2 gleiche Theile getheilt. Ein Theil davon wurde in

Digitized by Google

Königswasser aufgelöst, die verdünnte Auflösung mit Weinsteinsäure vermischt und die Menge der Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise aufgesucht. Der andere Theil des durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlages wurde sorgfältig in einer Glasschale in einem Strome trocknen Wasserstoffgases erhitzt, bis das Arsenik ausgetrieben war. Das Antimon und Zink blieben natürlich zurück. Ich bemühte mich, beide nach Gay-Lussac's Verfahren abzuscheiden, indem ich den Rückstand in Königswasser auflöste und eine Hälfte der Auflösung durch metallisches Zink, die andere durch metallisches Zinn fällte, welches blos das Antimon abscheidet. Um aber ein genaues Resultat zu erhalten, ist eine grössere Menge Material zur Analyse erforderlich, als bei den Analysen des Eisens erhalten werden kann.

Wird ein Strom Schwefelwasserstoff durch eine saure Auflösung von Eisenoxyd, worin andere Metalle und Kieselerde enthalten sind, geleitet, so fällt stets die Kieselerde mit den Schwefelmetallen nieder, vielleicht selbst als Schwefelmetall, und bleibt nach der Behandlung der Schwefelmetalle mit Königswasser in einem solchen Zustande, dass sie in allen Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, unlöslich ist.

Ich kann nicht genug empfehlen, die grösste Sorgfalt bei Untersuchung des durch Schwefelwasserstoff aus den Eisenauflösungen erhaltenen Niederschlages anzuwenden, und alle Bestandtheile dieses Niederschlages sollten immer getrennt und einzeln untersucht werden.

Versucht man Phosphorsäure durch Alkalien vom Eisen abzuscheiden, so findet man, dass die Phosphorsäure blos dann vom Eisen völlig abgeschieden werden kann, wenn das Gemisch einige Zeit in vollkommener Weissglühhitze erhalten wurde.

Seit dem Niederschreiben dieser Abhandlung sind mir noch einige Bemerkungen beigefallen, welche zu ihrer Erläuterung dienen können.

Nach den früher aufgeführten Versuchen bin ich der Meinung, dass die Zähheit der schwarzen und grauen Sorten von Gusseisen von dem Siliciumeisen herrührt, während ihre Festigkeit und Schmelzbarkeit den Kohlenstoffverbindungen des Aluminiums, Siliciums und Eisens zugeschrieben werden müssen. Ich muss hier bemerken, dass zum Giessen gebrauchtes graues

Digitized by Google

Gusseisen wirklich niemals sein graues Aussehen verändert und weiss wird, ohne seine chemische Zusammensetzung zu ändern, während das weisse krystallisirte Gusseisen, welches auf dem Continente aus Spatheisenstein bereitet wird, bei einem verhältnissmässig niedrigen Hitzegrade sein weisses Aussehen ändert und in ein dem Anscheine nach graues Gusseisen übergeht, je nachdem es mehr oder weniger langsam abgekühlt wird. Aber diese leichte Umwandlung des weissen Eisens in graues Eisen ist blos scheinbar und das eben erwähnte krystallisirte Eisen enthält in seinen beiden Zuständen den chemischen Charakter des weissen Eisens, in welchem ein Theil des Siliciums durch Mangan ersetzt wird. Wenn es dem Anscheine nach durch langsames Abkühlen in graues Eisen umgewandelt wird, so hat es blos den Aggregationszustand seiner Molecüle verändert und folglich seine Dichtigkeit, oder mit anderen Worten, die Molecüle dieser Eisensorte haben Zeit gehabt, sich während seiner Abkühlung in einer entwickeltern Krystallform zu ordnen. Diese Krystallform kann leicht von der regelmässigen blättrigen Krystallform von wirklichem grauen Gusseisen unter dem Mikroskope durch die Unregelmässigkeit, Kleinheit und Dicke der Blätter oder Schuppen, aus denen es besteht, unterschieden werden, und ein Hammerschlag stellt stets bei dem Theile, auf den geschlagen wurde, die ursprüngliche, ihm eigenthümliche silberweisse Farbe wieder her. Der Rückstand beider Varietäten dieses Eisens hat nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure alle Charaktere von dem Rückstande des weissen Eisens. Er ist braun und nicht weiss oder grau, kommt bei einem sehr niedrigen Hitzegrade zum Glühen und braust niemals mit Aetzammoniak auf.

Die Krystallform von Gusseisen hängt im Allgemeinen von dem relativen Atomenverhältniss des Kohlenstoffes zum Silicium ab. Die Härte und weisse Farbe der Verbindung nimmt mit der Zunahme des Kohlenstoffes ab und hat den höchsten Grad der Zerreiblichkeit bei der Art von Siliciumsupercarburet erreicht, welche Graphit oder von den Eisenschmelzern Kish genannt wird.

Ich verschaffte mir vor einigen Wochen ein sehr schönes Exemplar dieser Art von Graphit oder Kish von einem der Hohöfen zu Merthyr-Tydvil. Ein etwas poröses Schlackenstück von gelblich-grüner Farbe, wie unreiner Schwefel, war

Digitized by Google

mit einer Graphitbildung durchwebt, welche aus grossen unregelmässigen Schichten von verschiedener Grösse bestand und eine staubige graue Graphitfarbe hatte. Diese grossen Schichten oder Platten bestanden aus kleineren rhombischen Schuppen, von denen eine über der andern lag, etwa so wie Dachziegel, indem sie der Oberfläche das Aussehen eines regelmässigen rhombischen Netzwerkes gaben *).

Die Zusammensetzung der grossen Platten war in verschiedenen Theilen ihrer Dicke verschieden. Die Graphitschuppen auf der Aussenseite waren weich, hell und liessen sich so leicht zertheilen, dass die Finger dadurch beschmuzt wurden. Nach der Mitte zu werden sie dicker und dunkler; die Centralschicht hat das Aussehen und die Härte von schwarzem Gusseisen und sein etwas muschliger Bruch hat einen Glanz, welcher die Mitte hält zwischen Glas- und Harzglanz. Die äusseren und dünnsten Schuppen wurden vom Magnet ganz und gar nicht angezogen, die inneren aber wurden von dem Magnet fast in dem Verhältnisse afficirt, wie ihre Dicke zunahm.

In Chlorwasserstoffsäure entwickelte die Mittelschicht schnell Wasserstoff. Es wurde zuerst ein weisser, nachher ein gelblicher Schaum von Kieselerde abgeschieden, und sie zeigte in der That alle Eigenschaften des schwärzesten Gusseisens.

Die anliegenden Schuppen wurden vom Magnet stark angezogen und schienen unter dem Mikroskope mit kleinen flachen Krystallen bedeckt zu sein, welche ein unregelmässiges sechsseitiges Prisma bildeten, von dem blos 4 Seiten entwickelt waren. Auf eine ähnliche Weise waren blos 2 gegenüberliegende Seiten der rhombischen Flächen von jedem Ende des Krystalles übrig geblieben, welche den schmäleren Seiten des Prisma's entsprachen.

Diese kleinen Krystalle schienen einen Centralpunct auszumachen, von dessen Seiten aus die kleinen Graphitblätter, welche die Oberfläche der Platten bildeten, strahlenförmig auszugehen schienen.

---

*) Im *Phil. Mag. T. XL. p. 41* ist eine Untersuchung von E. Davy über einen in England vorkommenden Graphit enthalten, der nach ihm dem Kish sehr gleichen soll.

Digitized by Google

Es gelang mir, einen dieser grössten Krystalle abzuscheiden und ihn unter dem Mikroskope mit einem Tropfen concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu bedecken. Die Säure griff den Krystall nicht eher an, als bis Hitze angewendet wurde, und bildete dann schnell um den Krystall einen Rahmen von weisser zäher Kieselerde, welche dem Anscheine nach aus Blättern oder Faden bestand, die den Seiten des Kernes entsprachen, der, nachdem er von der Kieselerde mit einer feinen Nadel abgesondert worden war, endlich ganz in einen Flecken von Kieselerde sich verwandelte.

Durch wiederholte Behandlung einer der grossen Graphitschichten oder Platten mit siedender Chlorwasserstoffsäure und Alkalien nahm sie an Schwärze und Glanz zu. Die einzelnen Blätter erschienen dünner, ihr gegenseitiger Zusammenhang war lockerer geworden und der Magnet hatte keine weitere Wirkung auf sie.

Mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure schien keine einzige chemische Flüssigkeit eine Wirkung auf diese Schuppen zu haben, und blos die concentrirteste Fluorwasserstoffsäure griff sie langsam an, wenn sie höchst fein zertheilt waren.

Nach mehreren fruchtlosen Bemühungen entdeckte ich endlich ein neues Verfahren, sie durch Säuren zu zersetzen, welches neue und interessante Phänomene hervorbrachte.

Ich goss ungefähr 3 Drachmen concentrirter Schwefelsäure auf 2 Gran dieser gereinigten Graphitschuppen in einem tiefen Platintiegel und brachte die Säure zum lebhaften Sieden über einer Spirituslampe. Darauf entfernte ich den Tiegel vom Feuer, bis die aufsteigenden dichten Dämpfe etwas nachzulassen anfingen. Ich zog dann ungefähr 1 Drachme starker rauchender Salpetersäure in eine lange Glasröhre auf und liess eine Hälfte der Säure etwas langsam, die andere schnell in die heisse Schwefelsäure tropfen, wodurch die letztere unter schneller Entwikkelung von Stickstoffoxyd wieder kochte. Sobald das Sieden nachliess, brachte ich den Tiegel wieder über die Lampe und kochte die Flüssigkeit, bis die ganze Salpetersäure zersetzt war. Die Graphitschuppen waren dadurch so sehr aufgeschwollen, dass sie den ganzen untern Theil des Tiegels anfüllten, so dass die Flüssigkeit nicht länger sichtbar war. Nach näherer Besichtigung bemerkte ich, dass jedes einzelne Blatt dieser Schup-

Digitized by Google

pen in einen schwammigen Körper verwandelt war, welcher den Glanz der Coaks und ungefähr dieselbe Breite und Dicke wie eine Erbse hatte.

Mit destillirtem Wasser gewaschen und bei 212° F. getrocknet, wogen diese schwammigen Massen 2,18 Gran und verloren nach dem Glühen 0,39 Gr. Kein durch eine grosse Spirituslampe zu erhaltender Hitzegrad bewirkte eine weitere Veränderung. Ihr Aussehen in diesem Zustande glich an Glanz und Gewebe Stücken von harten Coaks und blättriger Holzkohle. Sie bestanden aus 4—5 leicht trennbaren Schichten, welche von mehreren auf ihnen verticalen Rissen oder Spalten durchschnitten waren, ähnlich der Structur verkohlten Holzes, und blos ihre Ecken hatten den eigenthümlichen Metallglanz der Coaks. Selbst die kleinsten Stücken widerstanden, wenn sie auf ein Platinblech gebracht wurden, eine lange Zeit den Wirkungen der Flamme, fingen aber endlich an zu glühen und schnell zu verbrennen, wobei sie immer einen grauen oder bräunlichen Rückstand liessen, welcher aus Kieselerde mit ein wenig Eisen bestand.

Als ich diese geglühten schwammigen Massen wieder mit Schwefelsäure und Salpetersäure auf die oben angegebene Weise behandelte, nahm ihr Umfang beträchtlich ab, und nachdem ich dieselbe Operation zum vierten Male wiederholt hatte, war die letzte Spur von Graphit verschwunden und die Säure blieb vollkommen klar. Beim Verdünnen und Sättigen mit Aetzammoniak bildete sich ein weisser leichter, flockiger Niederschlag, und die ganze Flüssigkeit, zur Trockne abgedampft und geglüht, liess einen bräunlichen Rückstand, welcher aus Kieselerde und ein wenig Thonerde und Eisen bestand.

Der Graphit war augenscheinlich durch die Salpetersäure in Kohlensäure verwandelt worden. Es ist aber eine sehr merkwürdige Thatsache, dass diese Umwandlung blos unter den oben erwähnten Umständen stattfand.

Concentrirte Salpetersäure, auf rothglühenden Graphit getropft, äusserte nicht die geringste Wirkung darauf; eben so wenig Schwefelsäure, die in siedende Salpetersäure getropft wurde. Um die erwarteten Resultate zu erhalten, muss obige Vorschrift genau befolgt werden und der Tiegel geräumig sein, da bei jedem in die Schwefelsäure fallenden Tropfen von Sal-

Digitized by Google

petersäure eine geringe Explosion stattfindet, welche den Verlust eines Theiles der Flüssigkeit veranlassen könnte.

Eine einigermaassen wahrscheinliche Erklärung von der sonderbaren Wirkung der beiden Säuren scheint die zu sein, dass die siedende Schwefelsäure das Wasser von der Salpetersäure absorbirt, deren Sauerstoff sich blos mit dem Kohlenstoffe des Siliciumsupercarburets in dem Augenblicke verbinden kann, wenn die Schwefelsäure sich mit dem Wasser der Salpetersäure verbindet. Wird der Rückstand des in Chlorwasserstoffsäure aufgelösten grauen Gusseisens auf dieselbe Weise behandelt, so verschwinden alle Graphitschuppen und blos weisse Kieselerde bleibt zurück.

XVII.

Ueber das Polygonum tinctorium.

Von

OSMIN HERVY.

(Fortsetzung von Heft 2. S. 93.)

Dritter Theil.

Ausziehung des Indigo's aus den Blättern des Polygonum tinctorium.

Dass man Indigo aus den Blättern des *Polygonum tinctorium* gewinnen kann, ist seit langer Zeit entschieden, da Loureiro uns gelehrt hat, dass die Pflanze in China seit undenklichen Zeiten zu diesem Gebrauche dient. Sobald die Pflanze bei uns bekannt wurde, beschäftigten sich Viele mit dieser Operation. Der bei den ersten Versuchen erhaltene Indigo von sehr geringer Qualität wurde immer schöner nach mehrjährigen Versuchen. Es fragt sich, ob man nicht besser zum Zwecke gelangen und einen schönen käuflichen Indigo erhalten könne. Diess ist die Frage, welche ich vermittelst der Analyse der Blätter und der aus ihrer chemischen Untersuchung geschöpften praktischen Kenntnisse zu lösen hoffte.

Ich will ganz kurz (wie Colin in seiner Abhandlung über das *Polygonum tinctorium*) die bis jetzt befolgten verschiedenen Verfahrungsarten angeben. Ausserdem will ich noch beifügen, was sie zu wünschen übrig lassen, und nachher das

Digitized by Google

Verfahren angeben, welches ich befolgt und durch das ich den Indigo erhalten habe.

Die Verfahrungsarten lassen sich auf drei zurückführen.

1) Das Verfahren der Colonien, welches Bérard sorgfältig beschrieben hat. Bei diesem werden die Blätter bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser eingetaucht und mit dem Abgiessen der Flüssigkeit wartet man, bis die Masse in Gährung überzugehen anfängt. Alsdann erscheint eine blaue Blume und Gasblasen zerbersten auf der Oberfläche. Schlagen und Zusezzen von Kalkwasser fällen den in der Flüssigkeit enthaltenen Indigo.

2) Das Verfahren von Baudrimont, welches darin besteht, dass man siedendes Wasser auf die Blätter des *Polygonum* giesst und nach 24stündigem Ausziehen den Indigo mit Schwefelsäure fällt.

3) Das Verfahren von Vilmorin, dem Sohne. Dieser Chemiker schlug vor, das *Polygonum* durch die Küpe zu behandeln, d. h. durch schwefelsaures Eisenoxydul und Kalk. Wenn die trocknen Blätter durch Wasser ausgezogen und gepulvert sind, so wird nachher der Indigo leicht durch Schlagen aus der alkalischen Flüssigkeit gefällt. Der durch Vilmorin's Verfahren erhaltene Indigo ist von ausgezeichneter Schönheit und übertrifft alle anderen käuflichen Indigosorten. Es ist aber langwierig und kostspielig. Ich glaube daher nicht, dass es im Grossen vortheilhaft angewendet werden kann.

Die nach den ersten beiden Verfahrungsarten erhaltenen Indigosorten haben den Fehler, dass sie ausserordentlich hart sind, welche Eigenschaft vom Pektin herrührt, das sie in desto grösserer Menge enthalten, je höher die angewandte Temperatur war und je länger die Macerationen fortgesetzt würden.

Man begreift leicht, wodurch der Kalk bei dem Verfahren der Colonien wirkt. Er verbindet sich mit dem Pektin. Der pektischsaure Kalk reisst beim Niederfallen das aus seiner natürlichen Verbindung durch die Wirkung der Luft und des im Ueberschusse angewandten Kalkes abgeschiedene Indigblau nieder.

Die Schwefelsäure äussert eine ähnliche Wirkung auf die wässrigen Flüssigkeiten. Das Indigblau verbindet sich im Entstehungszustande mit dem von der Säure gefällten Pektin. Die-

Digitized by Google

ser gallertartige Niederschlag kann als durch Indigo blaugefärbtes Pektin betrachtet werden.

Das Verfahren der Gährung bietet noch andere Nachtheile dar. Es ist bekannt, dass in Indien die erfahrensten Arbeiter niemals den Punct genau wissen, bei dem die Reaction aufhören muss, um allen Indigo zu erhalten. Unter ihrem reinen Himmel ist jedoch die Temperatur hoch und constant. Bei uns dagegen ist der Witterungswechsel so häufig und plötzlich, dass es schwierig sein würde, zur Zeit der Behandlung der Blätter die der Gährung so günstige Regelmässigkeit zu haben, und alsdann würden die zu lange fortgesetzten Macerationen nur schlechte Producte liefern.

Die Anwendung des siedenden Wassers verursacht bei dem Verfahren Baudrimont's einen beträchtlichen Verlust an Indigo, wie wir sogleich bei Untersuchung des Einflusses der Temperatur und der Dauer der Behandlungen sehen werden.

Wenn man Blätter des *Polygonum* in Wasser stufenweise von der gewöhnlichen Temperatur bis zu 60° C. macerirt und diese nachher bis auf 100° erhöht, so erhält man nach zwei Stunden eine allen Indigo enthaltende Flüssigkeit, und die aus der Flüssigkeit entfernten Blätter sind ganz farblos.

Ganz verschieden ist das Resultat, wenn man Blätter in Wasser von 80°, 90° oder 100° taucht. Ist die Menge des Wassers gross genug, so dass es durch die Blätter keine grosse Veränderung der Temperatur erleidet, so löst die Flüssigkeit auch nicht Spuren von Indigo auf; er bleibt in den Blättern, denn diese sind, wenn sie nach einer solchen Behandlung getrocknet werden, von schwarzblauer Farbe und treten bei der Behandlung nach Vilmorin's Verfahren ihren Indigo ab.

Ist aber die Masse der Blätter ziemlich beträchtlich, so dass die Temperatur des Wassers dadurch erniedrigt wird, so enthält die Flüssigkeit nach der Behandlung mehr oder weniger Farbstoff und die getrockneten Blätter zeigen ein Gemenge von blauen und gelblichen Blättern. Man darf daher die Blätter keiner Temperatur über 70° unterwerfen, und wenn man im Anfange eine höhere Temperatur anwendet, so geschieht diess immer auf Kosten einer Menge Farbstoff, welcher in den Blättern fixirt zurückbleibt, und diese Menge steht mit der Masse von Flüssigkeit im Verhältnisse, welche die Blätter durchdringt,

Digitized by Google

ehe sie eine Wärme unter 70° angenommen hat. Wenn man aber, wie ich gesagt habe, die Temperatur allmählig steigert, so kann man ohne Nachtheil bis 100° erhitzen. Alsdann löst sich der ganze Farbstoff auf, und hat er sich einmal aufgelöst, so kann man ihn durch die angegebenen Mittel fällen.

Obwohl das Indigblau, sobald es sich aufgelöst hat, in Auflösung bleibt, so ist es doch von Wichtigkeit, die Temperatur nicht über 80° C. zu steigern und die Macerationen nicht über zwei Stunden fortzusetzen; denn alsdann äussert sich die auflösende Kraft auf die anderen löslichen Stoffe der Pflanze dergestalt, dass die stärkeren Flüssigkeiten einen nicht so guten Indigo, und noch dazu mit grösserer Schwierigkeit, niederfallen lassen.

Nachdem ich die Nachtheile der bis jetzt angewandten Verfahrungsarten gezeigt habe, will ich den von mir befolgten Gang angeben.

Ausziehung.

Folgendes Verfahren habe ich angewendet, um den Indigo auf die vortheilhafteste Weise auszuziehen:

In einen Kessel mit doppeltem Boden brachte ich 50 Litre filtrirtes Wasser und steigerte seine Temperatur bis 60°. Alsdann wurden 5 Kilogr. frischer Blätter des *Polygonum* zugesetzt, welche durch eine Weidenflechte unter dem Wasser erhalten wurden. Ich deckte darauf den Kessel zu und setzte das Erhitzen bis auf 80° fort. Darauf wurde das Feuer entfernt, damit die Temperatur nicht mehr steige, und nach Verlauf von zwei Stunden, von dem Zeitpuncte an gerechnet, wo die Blätter in den Kessel gebracht wurden, goss ich die Flüssigkeit ab, welche eine grünlich-gelbe Farbe hatte, die beim Zutritte der Luft in ein prächtiges Blau überging. Alsdann wurden in die abgelassene Flüssigkeit auf das Pfund der angewandten Blätter 4 Gr. zu Pulver zerfallener gelöschter Kalk gebracht und die Flüssigkeit umgerührt. Bei Behandlung von 10 Kilogr. Blätter ist nach einigen Stunden Umrühren die Fällung vollständig erfolgt. Man lässt den Niederschlag sich völlig absetzen und giesst die über demselben stehende röthliche Flüssigkeit ab. Der Niederschlag besteht nicht aus reinem Indigblau. Er enthält auch pektischsauren Kalk, rothes Harz und grös-

Digitized by Google

sere oder geringere Mengen von anderen Stoffen des *Polygonum*. Er enthält aber wenig pektischsauren Kalk, denn die Behandlung mit Wasser, welche lange genug fortgesetzt wurde, um den ganzen Farbstoff aufzulösen, dauerte doch nicht lange genug, um vieles Pektin auflösen zu können. Dieser als Teig erhaltene Indigo wird mit durch Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser gewaschen, welches den Kalk auflöst. Den Säureüberschuss entfernt man durch zweimaliges Waschen mit Wasser und man erhält bei einem schnellen und leichten Trocknen den Indigo. Ich sage bei einem schnellen und leichten Trocknen, weil die sowohl durch Kalkwasser als Schwefelsäure gefällten Indigosorten, wenn die Behandlungen mit Wasser lange Zeit fortgesetzt werden, wie ich bereits erwähnt habe, eine beträchtliche Menge Pektin enthalten, das Wasser hartnäckig zurückhalten und sich folglich schwer trocknen lassen.

Bei einer gehörig geleiteten Operation, wenn man die Flüssigkeit vermittelst eines unten angebrachten Hahnes ablässt und nachher die Blätter etwas zusammenpresst, indem man auf die Flechten drückt, ist die Abscheidung des Indigo's sogleich vollständig und die Blätter treten an das von Neuem darauf gegossene Wasser nichts mehr ab. Werden sie alsdann getrocknet, so behalten sie ein gelbliches Weiss. Wir betrachten diesen Charakter als den hervorstechendsten unter allen denen, welche man gebrauchen könnte, um die Anwesenheit des Indigblaues in den trocknen Blättern darzuthun, denn sie werden immer nach dem Trocknen um so blauer, je weniger vollständig die Abscheidung des Farbstoffes war.

Die wenigen Blätter des *Polygonum*, die ich in diesem Jahre zu meiner Verfügung hatte, gestatteten mir niemals mehr als 10 Kilogr. auf einmal zu behandeln. Ich glaube jedoch, dass man mit einer grossen Menge arbeiten kann, wenn man die Blätter in grosse Küpen bringt, worin sich Wasser von 60° befindet, und wenn man die Temperatur vermittelst eines Wasserstromes bis auf 80° steigert. Die bedeckten hölzernen Küpen, wie die Gährungsküpen zur Zersetzung der Melasse, eignen sich ganz dazu. Die abgelassene Flüssigkeit fliesst in einen weiten Behälter, wo sie durch Kalkwasser und Schlagen zersetzt wird. Enthält die Flüssigkeit keinen Indigo mehr aufgelöst, was man leicht an der weissen Farbe erkennen kann,

den der Schaum annimmt, und an der röthlichen Farbe der Flüssigkeit, so bringt man die Flüssigkeit in einen dritten Behälter, welcher mehr tief als weit ist, und darin setzt sich der Indigo ab. Ich bin überzeugt, dass man beim Arbeiten im Grossen bei gehöriger Anordnung, ohne ein allzu beträchtliches Material zu haben, alle drei Stunden eine Operation vornehmen kann, denn das Fällen erfolgt ausserordentlich schnell.

Ertrag der Blätter an Indigo.

Ich bin bei diesem Theile meiner Arbeit mit der grössten Sorgfalt zu Werke gegangen, denn aus ihm sollte die Auflösung des industriellen Problems hervorgehen.

Sobald ich auf das beste Verfahren gekommen war, stellte ich eine Reihe von Operationen mit Blättern des *Polygonum* an, die an verschiedenen Orten der Umgebungen von Paris und zu verschiedenen Zeiten gesammelt worden waren. Die Menge des darin enthaltenen Indigo's war je nach dem Orte und dem Alter der Blätter verschieden.

Das zu meinen Versuchen dienende *Polygonum* war in einem Pariser Garten gebaut und gab vor der Blüthe 0,32 p.C. Indigo. Während der Blüthe fand ich im Mittel 0,28 p.C., und dieses Verhältniss nahm nachher immer ab.

Da Hr. Vilmorin *Polygonum* zu meiner Verfügung gestellt hatte, welches er zu Verrières (Departement Seine und Oise) hatte erbauen lassen, so wurde es auf zwei Male verarbeitet. Der erste Theil wurde den 25. August zu Mittag in einer sehr trocknen Zeit gesammelt und wog 3 Kilogr. Der daraus gezogene Indigo betrug 0,34 p.C. Die zweite Sammlung geschah den 9. September. Die 5 Pfd. wiegenden Blätter gaben 0,57 p.C. Indigo. Zu dieser Zeit fing das *Polygonum* zu blühen an.

Ich besuchte eine kleine Pflanzung von *Polygonum*, welche Hr. Battereau d'Anet auf freiem Felde auf seinem bei St. Souplet (im Departement Seine und Marne) gelegenen Gute anlegen liess. Da der Regen dieses Jahr sehr selten war, so hatte die Pflanzung von Trockenheit gelitten und die Pflanzen hatten sich nicht völlig entwickelt. Ich erhielt davon 16 Pfd. Blätter, welche 0,43 p.C. Indigo gaben.

Ich hatte auch Gelegenheit, einen Versuch mit *Polygonum*

Digitized by Google

anzustellen, welches im mittägigen Frankreich (im Departement Tarn und Garonne) angebaut worden war, und obgleich die blühende Pflanze seit länger als einem Monat Körner anzusetzen anfing, so gab mir doch ein mit 3 Kilogr. Blättern angestellter Versuch 0,25 p.C. Indigo.

Die verschiedenen Indigoproben, welche meine Operationen lieferten, hinterliessen beim Einäschern nur 13—16 p.C. Asche. Die von den jüngsten Blättern herrührenden Producte enthielten selbst nur 10 p.C. Diese Resultate zusammengenommen berechtigen zu der Annahme, dass man aus *Polygonum tinctorium* nach dem von mir angegebenen Verfahren $\frac{1}{250}$ bis wenigstens $\frac{1}{300}$ eines schönen verkäuflichen Indigo's erhalten kann.

Zweite Lese.

Bekanntlich kann drei Wochen oder einen Monat nach der ersten Lese eine zweite vorgenommen werden, welche dem Anscheine nach eben so schön wie die erste ist. Auf diese zweite Lese kann, wenn kein Frost eintritt, noch eine dritte folgen. Wir werden nicht allein später sehen, dass es in Bezug auf die Menge nicht vortheilhaft ist, die erste Lese so schnell als möglich vorzunehmen, um nur bald eine zweite machen zu können, sondern ich muss auch jetzt gleich erwähnen, dass die Blätter der zweiten Lese weit weniger reich an Farbstoff sind, als die der ersten. So gaben die vergleichungsweise mit Blättern der ersten und zweiten Lese angestellten Versuche, wobei dieselben von demselben Boden und derselben Staude genommen worden waren, folgendes Verhältniss:

die Blätter der ersten Lese gaben 0,32 p.C. Indigo,
die Blätter der zweiten Lese gaben 0,15 p.C. Indigo.

Man begreift daher leicht, wie vortheilhaft es sei, Blätter zu behandeln, welche den höchsten Zustand ihrer Entwickelung erreicht haben.

Nehmen wir jetzt an, was bald durch Vilmorin's Versuche bewiesen werden wird, dass ein Hektare Land in den nördlichen Departements Frankreichs im Mittel 8000 Kilogr. Blätter des *Polygonum tinctorium* giebt, so giebt jedes Hektare 32 Kilogr. Indigo. Meine Probe von Indigo hatte zwar das kupferige Aussehen der besseren käuflichen Indigosorten nicht, diess hängt

aber einzig davon ab, dass er nicht auf einmal erhalten wurde und dass ich genöthigt war, ihn wieder umzuarbeiten, um eine einzige Probe daraus zu machen, welche seitdem nicht mehr dieselbe Gleichartigkeit besitzt.

Der bengalische Indigo kostet jetzt in unseren Seehäfen 14—15 Franken das Pfd. Nach diesem Preise würde ein Hektare 896 bis 960 Franken einbringen. Da aber der Preis des Indigo's von einer Zeit zur andern fallen kann, so setze ich meinen Indigo zu 10 Franken an, und wir haben dann noch 640 Franken.

Die Lese der Blätter allein würde nach Vilmorin's Versuchen im nördlichen Frankreich mehr als die Hälfte dieses Ertrages wegnehmen. Zieht man noch den Miethpreis und die Unkosten für den Anbau eines Stückes guten Landes ab, welcher die Arbeiten, Düngungen, Auflagen u. s. w. umfasst, so kann man die Kosten bei der Ernte zu 300 — 350 Fr. auf das Hektare anschlagen. Hierzu muss man noch 40—45 Franken setzen für die Unkosten der Zucht in der Pflanzschule, zum Schutz durch Matten u. s. w. für die 30000 Pflanzen, welche zur Bepflanzung eines Hektare erforderlich sind. Man kann daher nicht daran denken, diesen Industriezweig in dem nördlichen Frankreich einzuführen, wo die Handarbeit übermässig theuer ist. Daher muss man entweder eine nicht so kostspielige Art des Einsammelns aufsuchen, oder den Indigo aus Stengeln und Blättern ziehen, wie es Vilmorin anräth und Bérard zu Montpellier mit Erfolg in Anwendung gebracht hat.

An gewissen Orten im mittägigen Frankreich dagegen wird die Tagarbeit der Weiber und Kinder gering bezahlt, die Ländereien werden auch nicht so theuer wie in den Umgebungen von Paris verpachtet und das *Polygonum* gedeiht dort nach den angegebenen Resultaten viel schöner, so wie die Blätter daselbst viel reicher an Farbstoff sind. Der Anbau des *Polygonum* muss daher dem Landwirthe im mittägigen Frankreich wirkliche Vortheile darbieten, selbst wenn man annimmt, dass das dortige Land ihm nur 8000 Kilogr. Blätter auf das Hektare einbringt, dass er ferner nur $\frac{1}{250}$ Indigo von dem Gewichte der frischen Blätter erhält, da seine Unkosten für den Anbau und die Verarbeitung weit geringer sind.

Es fragt sich, ob diese Zahlen, $\frac{1}{250}$ Indigo von dem Ge-

Digitized by Google

wicht der frischen Blätter oder $\frac{1}{100}$ Indigblau, von der Art sind, dass sie das *Polygonum* in Misscredit bringen und das Aufgeben seines Anbaues veranlassen können.

Ich glaube diess durchaus nicht, besonders wenn ich in der Abhandlung des Hrn. Plagne über die Ausziehung des Indigo's an der Küste von Coromandel lese, dass die Blätter der Indigopflanzen, welche in Indien angebaut werden, nur $\frac{1}{50}$ Indigo von dem Gewicht des trocknen Blattes enthalten (ihre Stengel, eben so wie die des *Polygonum tinctorium*, enthalten keinen Indigo). Das *Polygonum tinctorium*, welches mehr als 80 p.C. Wasser enthält, ist daher eben so reich an Farbstoff wie die anderen Indigopflanzen.

Anbau, Ernte und Ertrag an Blättern.

Da meine Erfahrungen in dieser Hinsicht auf eine zu geringe Menge gegründet waren, als dass sich daraus Anwendungen ableiten liessen, so nahm ich meine Zuflucht zu Hrn. Vilmorin, Mitgliede der *Société d'agriculture* zu Paris.

Hr. Vilmorin hatte die Güte, mir eine noch nicht bekannt gemachte Abhandlung über den Anbau des *Polygonum* anzuvertrauen und mir zu gestatten, daraus folgende nützliche Belehrungen zu schöpfen.

(Auszug aus einer noch nicht bekannt gemachten Abhandlung von Hrn. Vilmorin.)

Anbau. Die fast einzig bis jetzt bei dem *Polygonum tinctorium* befolgte Art des Anbaues bestand darin, es in Beete zu säen, um es nachher als Pflanze in die Gärten oder auf die Felder zu setzen. Das Aussäen des Samens an Orten wo er bleiben soll, ist gewiss auch ausführbar. Ich werde von beiden Verfahrungsarten sprechen, indem ich mit der erstern beginne, da sie gewöhnlicher und besser bekannt ist.

Pflanzschule. — Anbau durch Umpflanzung. Nichts ist einfacher und leichter als das im mittägigen Frankreich angewandte Verfahren. Es ist ähnlich dem, welches man beim Kohl anwendet. Nach den Herren Farel und Chapel säet man im März auf eine Rabatte oder auf ein der freien Luft gehörig ausgesetztes und ganz unbeschirmtes Gartenbeet. Anfang

Digitized by Google

Mai's nimmt man die Pflanze, wenn sie 4—5 Blätter hat, aus, um sie an Ort und Stelle zu setzen.

Ich glaube, dass man unter dem Himmelsstriche von Paris in der Mitte des März ohne Schutzwehr säen kann. Da aber andrerseits nicht selten, selbst im April, Frost, sogar bis beinahe zu 2° eintritt, so würde die Pflanze dadurch zu Grunde gehen. Es scheint mir daher nöthig zu sein, je nachdem es erforderlich ist, die Pflanzen zu schützen. Man könnte sich in der That dieser Sorge überheben, wenn man den Zeitpunct des Säens drei Wochen bis einen Monat verschöbe. Die Pflanze hätte alsdann noch Zeit, ihre Blätter zu geben; aber die Bearbeitung würde spät beginnen und wahrscheinlich würde diess ein beträchtlicher Nachtheil bei der Fabrication sein. Ich glaube daher, dass es vortheilhaft ist, wenn man die Pflanze vermittelst einiger Bemühungen, welche weder schwierig noch kostspielig sind, vorwärts bringt.

Das Erste ist, zur Pflanzschule einen gehörig geschützten Boden zu wählen, welcher schon lange verbessert wurde, leicht ist und sich leicht erwärmen lässt, oder der so sehr als möglich durch eine Menge von Humus dazu gemacht werden kann. Wenn Beete zurecht gemacht worden sind, wird der Same gerade so wie Zwiebelsame behandelt. Ich meine nicht, dass diess in Linien geschehen soll, obgleich es ausführbar wäre, weil dadurch an Boden verloren würde und man darauf ausgehen muss, den zur Pflanzschule bestimmten völlig zu benuzzen. Das von mir angerathene Schutzmittel, welches ich für hinreichend halte, besteht in einem einfachen Pfahlzaune oder in Gitterwerk, welches auf Pfähle oder Gabeln befestigt ist, in der Höhe von 40—50 Centimeter (15—18 Zoll) hinten und ungefähr 38 Centimeter (1 Fuss) vorn. Diese blos für kurze Zeit bestimmte Schutzwehr kann so schlecht als möglich aussehen, wenn sie nur im Stande ist, die zum Beschützen des Samens bestimmten Strohdecken oder Matten zu tragen. Diese Decke darf nur in Anwendung gebracht werden, um das schlimmste Wetter, die Platzregen, den Hagel und endlich den etwas heftigen Frost abzuhalten. Ausserdem muss man den Samen ganz unbedeckt lassen, besonders beim Regnen, denn die Feuchtigkeit ist dem Keimen der Samenkörner eben so günstig als dem Wachsthum der jungen Pflanzen. Endlich ist hierbei

Digitized by Google

der Zweck, den man zu erreichen hat, einerseits, die Pflanze vor strengem Froste zu bewahren, andrerseits zu verhindern, dass die Platzregen und Reife nicht die Erde erkälten und dadurch die Vegetation hindern. Eben so wesentlich ist es, dass die Pflanze an Umfang und Festigkeit zunimmt. Die Luft wird viel dazu beitragen, wie auch ein hinreichender Zwischenraum. Man muss daher lichten, wenn der Same zu dick aufgegangen ist. 1—2 Zoll Abstand zwischen den kleinen Pflanzen zu lassen, ist ganz angemessen, so dass ein Meter in's Gevierte über 400 derselben fassen kann. Wenn man auf 65 Centimeter gegen 50 Pflanzen bringt (etwa 2 Fuss 18 Zoll), so kommen auf das Hektare ungefähr 32000 Pflanzen, in welchem Falle 80 Meter Oberfläche oder $\frac{1}{5}$ eines Are's die für ein Hektare erforderliche Ausdehnung der Pflanzschule sein müssten. Da auf 1 Gr. ungefähr 260 Samenkörner gehen, so würden 120 Gr. oder 4 Unzen die 32000 Pflanzen genau entsprechende Anzahl geben. Um aber den Erfolg des Säens zu sichern und auf Zufälle gefasst zu sein, muss man drei- oder viermal so viel Same anwenden, wodurch die Menge der zu säenden Samenkörner auf diese 80 Meter von 360 bis 500 Gr. oder von $\frac{3}{4}$ Pfd. bis auf 1 Pfd. stiege.

Ausserdem müsste noch je nach dem Bedürfniss gegätet und begossen werden.

Pflanzung. Ich will diejenigen Details dieser Operation nicht erwähnen, welche auch bei anderen Anpflanzungen auf dem Felde vorkommen, wie z. B. bei der Runkelrübe, und will mich blos auf das beschränken, was dem *Polygonum* eigenthümlich ist. Der Abstand zwischen den Pflanzen, welcher im Allgemeinen je nach der Natur des Bodens veränderlich ist, muss es bei dieser Pflanze vielleicht mehr als bei jeder andern sein, da auf einem sehr fruchtbaren Boden die Büschel einen bedeutenden Umfang erhalten können. Nach mehreren Versuchen nahm ich bei mir auf einem Boden von mittlerer Qualität eine Entfernung von 0,66 Meter (2 Fuss) zwischen den Reihen, gegen 0,50 Meter (18 Z.) auf der Reihe an. Hr. Chapel giebt 0,66 M. nach allen Richtungen hin an, was mir für etwas fruchtbaren Boden zu viel scheint. Es ist sehr wünschenswerth, dass das Pflanzen zu einer feuchten Zeit vorgenommen wird. Man muss darauf so sehr als möglich sehen.

Digitized by Google

Wenn man genöthigt ist, es während der Trockenheit vorzunehmen, so ist wenigstens ein Begiessen erforderlich, um das Herausnehmen zu erleichtern, welches übrigens unter günstigen Umständen sehr leicht ist. Keine Pflanze wurzelt sich leichter als das *Polygonum* ein. Ich pflanzte auf den Feldern ganze Reihen von Schösslingen und fast kein einziger blieb zurück. Diese Pflanzen kamen sehr gut fort, obgleich sie nicht die Stärke derer der fortlaufenden Reihen, die aus Samen gezogen waren, erlangt hatten.

Die Arbeiten des Gätens und des Behackens, welche bei jedem Anbau in Linien nothwendig sind, erfordern beim *Polygonum* mehr Vorsichtsmaassregeln als bei vielen anderen Pflanzen. Das Bearbeiten mit Pferden zwischen den Reihen ist nur bei jungen Pflanzen und wenn die Stengel noch gerade sind, anwendbar. Denn wenn sie angefangen haben sich auszubreiten, so könnten viele von dem Pferde vernichtet werden, da sie bei der geringsten Kraftanwendung abbrechen. Das Gäten mit der Hand muss aus demselben Grunde mit vieler Aufmerksamkeit vorgenommen werden. Wenn die Stengel stark genug sind und alle ihre unteren Knoten nach dem Boden zu starke unbedeckte Wurzelbündel haben, so soll man, nach der gewöhnlichen Meinung, auf das Stammende Erde bringen, um diese zahlreichen Wurzeln zu bedecken und zu begünstigen. Diese Operation könnte aber nicht vorgenommen werden, ohne viele Verwüstung anzurichten, und ich glaube, es sei besser, dieselbe nicht anzuwenden, um so mehr, als diese Beschaffenheit augenscheinlich der Natur der Pflanze gemäss ist, und die auswendigen Wurzeln, statt dieselbe zu erschöpfen, ohne Zweifel zu ihrer Ernährung beitragen, selbst wenn sie, was oft der Fall ist, nicht den Boden berühren. Diese kleinen Wurzeln entstehen nämlich immer an den gesündesten Pflanzen in grösserer Anzahl.

Vom Säen am Orte. Diese Art des Anbaues, weit seltener als die vorige versucht, ist auch weniger hinsichtlich ihrer Wirkungen und ihrer Ausübung bekannt. Ich besäete einige Beete im Garten, wo der Same bleiben sollte. Diese Versuche können nicht leicht Ansichten darbieten, die sich im Grossen anwenden lassen. Ich selbst erntete wenig von einem ziemlich ausgedehnten besäeten Stück Feld im vorigen Jahre. Ich werde

Digitized by Google

sogleich davon Rechenschaft geben, will aber nur zuvor den relativen Nutzen dieser Methode würdigen.

Es lässt sich nicht bezweifeln, dass das *Polygonum* bei angemessener Sorgfalt gedeiht, wenn es an den Ort, wo es bleiben soll, gesäet wird. Man findet bei diesem Verfahren zuerst den Vortheil, dass der Anbau vereinfacht ist, nachher Ersparung der Kosten der Pflanzschule und des Pflanzens. Aber dieser Vortheil wird oft durch die damit verbundenen Nachtheile mehr als aufgewogen. Zuerst ist der Erfolg nicht so gewiss. Beim Säen in der Pflanzschule und dem Pflanzen kann man seine Operation fast ganz beherrschen, während man beim Säen an Ort und Stelle ganz von der Jahreszeit abhängt. Sodann sind die Kosten des Gätens weit beträchtlicher. Endlich ist die Ernte später. Ich vergleiche hier das Säen in Linie, welches nach dem einen oder dem andern Verfahren geschieht, denn das mit Ausstreuen muss besonders betrachtet werden. Es gehört zu einem ganz verschiedenen Bearbeitungssystem, dessen Werth die Erfahrung allein bestimmen kann. Bis jetzt wurden die Blätter eingesammelt, um sie allein zu gebrauchen. Wollte man Blätter und Stengel zusammen einsammeln und bearbeiten, alsdann könnte es vortheilhaft sein, beim Ausstreuen etwas dick zu säen und die Saat sich selbst zu überlassen, denn ich nehme an, dass man nicht gäten, sondern nur die Stengel mit der Sichel etwas hoch abschneiden würde, um das Unkraut zu vermeiden. Durch dieses System würde viele Handarbeit erspart. Andrerseits aber würde viel Dünger erfordert werden. Versuche, die zur Vergleichung mit Sorgfalt angestellt werden und sich auf Zahlen stützen, können allein seinen relativen Werth bestimmen.

Ich komme jetzt zum praktischen Theile.

Das Säen in Linie. Nachdem der Boden vor oder während des Winters gehörig zubereitet und gedüngt worden ist, muss er 14 Tage oder 3 Wochen vor dem Säen nochmals bearbeitet werden. Denn ich glaube, dass es nachtheilig ist, in zu lockere Erde zu säen, und dass der gebrachte Acker wieder etwas fest sein muss. Ich habe Samenkörner weit besser auf Wegen als auf Gartenbeeten aufgehen sehen und voriges Jahr schlug es mir mit einem besäeten Stück Land ganz fehl, ohne dass ich einen andern Grund dafür angeben konnte, als dass

Digitized by Google

das Säen zu bald nach der Bearbeitung vorgenommen worden war. Die Operationen des Säens sind folgende: Eggen, Zeichnen der Linien, Löcher machen mit dem Rechen oder einer leichten Egge, endlich Walzen, wenn die Natur des Bodens oder sein jetziger Zustand es gestattet. Die Wirkungen des Eggens oder Harkens müssen darnach berechnet werden, dass das Samenkorn mit einem halben bis einem Zolle Erde bedeckt wird. Da diese Samenkörner sehr klein sind und ich die Bemerkung gemacht hatte, dass im Herbste diejenigen, welche zufällig auf den Boden gefallen waren, sehr gut aufgingen, ohne mit Erde bedeckt zu sein, so glaubte ich, dass man sie nur wenig mit Erde bedecken müsse. Als ich versuchsweise eine ganze Linie auf ein Stück Land säete, ohne die Körner im Geringsten mit Erde zu bedecken, ging durchaus nichts auf. Es war im Mai und das Säen fiel gerade in die Sommerhitze, wodurch sich diese Wirkung erklärt und woraus die Nothwendigkeit erhellt, im Frühlinge das Säen vorzunehmen. Im September stellte ich einen genauern Versuch in Töpfen an, wobei die Samenkörner mit Erdschichten bedeckt waren, deren Dicke von Linie zu Linie von 0 bis 6 Linien bezeichnet war. Die auf gleicher Erde liegenden Körner gingen nicht oder sehr schlecht und spät auf, die in einer Tiefe von 1 und 2 Linien mittelmässig, die anderen gut. Bei einem zweiten Versuche, wobei die Bezeichnungen von 3 zu 3 Linien gemacht worden waren, gingen die Samenkörner, welche sich in einer Tiefe von 9—24 Linien befanden, alle gut auf, aber in Zwischenräumen von 2—3 Tagen, je nach der Zunahme der Tiefe, so dass die mit 2 Zoll Erde bedeckten Körner ungefähr 12 Tage später aufgingen als die, welche sich nur in einer Tiefe von 9 Linien befanden.

Im Programm der *Société d'encouragement* habe ich das Ende April's oder die ersten Tage des Mai's als den wahrscheinlich angemessenen Zeitpunct zum Säen im nördlichen Frankreich angegeben. Da ich aber seitdem Beispiele von freiwilligem Keimen fast mitten im Winter gesehen habe, so glaube ich wohl, dass man Anfangs April säen kann. Vielleicht kommt man nach einigen Jahren durch Versuche darauf, diess noch eher zu thun. Jetzt halte ich es für ausgemacht, dass das Samenkorn des *Polygonum* zum Keimen vielmehr fortdauernder Feuchtigkeit als hoher Temperatur bedarf.

Digitized by Google

Das beim Pflanzen angegebene Gäten und Bearbeiten sind gleichfalls nothwendig und noch mehr beim Säen dieser Art. Ausserdem sind dazu noch eine oder zwei, vielleicht auch drei Lichtungen, je nach der Beschaffenheit des Aufgehens und der Entwickelung der Pflanzen, nöthig. Die zweite und besonders die dritte, wenn sie stattfände, könnten schon zum Ausziehen von Indigo benutzt werden.

Bei dem im vorigen Jahre vorgenommenen Säen in Linie habe ich etwas weniger als 2 Kilogr. auf das Hektare gebraucht. Auf den Theilen, wo die Körner aufgingen (denn viele gingen nicht auf) waren mehr als hinreichend Pflanzen. Beim Ausstreuen habe ich mehr als 6 Kilogr. auf das Hektare gebraucht. Auf dem einzigen Stücke, wo die Saat aufgegangen war, befanden sich gleichfalls zu viel. Da das Ausstreuen äusserst schnell vor sich geht, so würde es, besonders bei dem Säen in Linie, wenn man es mit der Hand vornähme, angemessen sein, den Samen mehrere Male mit einem gleichen Volumen gesiebter trockner Erde zu mengen.

Ernte und Ertrag an Blättern. Es fragt sich, wenn man anfangen muss, die Blätter einzuernten, ferner wie man sie einsammeln soll, ob durch Abblatten oder durch Abschneiden der Zweige und nachheriges Abblatten, oder ob man die Zweige mit ihren Blättern, so wie man sie abgeschnitten hat, in die Küpe bringen soll, endlich wie viele Blätter ein Hektare trägt. Ich will über diese verschiedenen Puncte die noch unvollständigen Belehrungen geben, welche ich aus meinen Erfahrungen und denen Anderer gesammelt habe.

Der Indigo existirt in den Blättern von dem Augenblicke an, wo sie anfangen, sich zu entwickeln. Man wartet aber mit dem Einsammeln, bis sie völlig ausgewachsen sind und bis die Pflanze eine Masse derselben giebt, welche hinreicht, um mit Nutzen operiren zu können. Dieser Punct lässt sich nicht genau bestimmen, man kann aber ziemlich gut nach dem Augenscheine urtheilen. In den Umgebungen von Paris kann diess je nach den Jahren zwischen Mitte Juli und Ende August geschehen. Der Zeitpunct, wo die ersten Blüthen anfangen, ihre Spitzen zu bekommen, ist gewöhnlich der, wo die Pflanzen wegen der Stärke und der dunkeln Farbe das beste Aussehen haben. Ich glaube, dass es besser ist, etwas vor dem Zeitpuncte des

ersten Erscheinens der Blüthen mit der Ernte zu beginnen. Die Stengel fahren fort sich zu verzweigen und die Büschel werden während der Blüthe dick. Sie geben alsdann mehr Blätter, aber diese sind in einer weiter vorgerückten Jahreszeit nicht so reichhaltig und es ist alsdann der rothe Farbstoff in grösserer Menge vorhanden. Sie geben jedoch immerfort Indigo und sind zur Bearbeitung geeignet, so lange die Vegetation dauert, d. h. bis mit dem Beginnen des Frostes.

Das unmittelbare Einsammeln der Blätter hat den Vortheil, dass es die besten Blätter giebt und dass es, wenn es mit Sorgfalt vorgenommen wird, eine zweite Ernte übrig lässt, welche sechs Wochen oder zwei Monate später stattfinden kann. Aber die Unkosten dieses Verfahrens sind so beträchtlich, dass sie fast den Werth des Indigo's aufzehren und ihn selbst bei nicht sehr reichen Anpflanzungen übersteigen würden. 5 Franken auf 100 Kilogr. (die Tagarbeit der Frauen und Kinder zu 75 Centimen gerechnet) sind der geringste Lohn, den mir die Einsammlung der Blätter gekostet hat, aber öfter 6 und 7 Fr, und bei mittelmässigen Anpflanzungen sogar 10 Fr. und mehr. Dieses Verfahren scheint mir daher unzulässig, wenn man nicht eine weit grössere Menge Indigo als bisher dabei erhält. Ich spreche hier von meinen Versuchen in den Umgebungen von Paris und in Loiret. Zu Montpellier nahm Bérard die Kosten der Ernte zu 3 Fr. auf den Ctr. an. Es fragt sich, ob diess der neue oder alte Centner ist. Diess ist nicht angegeben worden. Auch Bérard findet diese Operation so beschwerlich, dass er den Vorschlag macht, die ganze Pflanze anzuwenden, und er hat dieses Verfahren mit Glück versucht. Hr. Farel schlägt die Kosten für das Abnehmen der Blätter nur zu 2 Fr. für 100 Kilogr. an. Er muss alsdann ein anderes schnelles Verfahren angewandt haben als das erwähnte. Ich weiss nicht welches, vermuthe aber, dass es dasjenige ist, welches ich sogleich erwähnen will.

Man könnte die Stengel mit der Sichel abschneiden, worauf man sie zu Hause in der Hand verkehrt von oben nach unten gleiten lässt, so dass die Blätter abgerupft und auf ein Tuch oder in ein Fass geworfen würden. Ich habe mich dieses Verfahrens nicht bedient, sondern Mengen von Stielen, von welchen bereits die Blätter abgenommen worden waren, beim Ein-

Digitized by Google

sammeln, wie vorher angegeben wurde, abgeschnitten, was mir theurer als das unmittelbare Verfahren zu stehen gekommen ist. Ich zweifle, dass selbst, wenn man alle Blätter entweder mit der Hand oder zwischen den Zacken eines Rechens, oder mit einem ganz besonders dazu verfertigten Instrument abreisst, dieses Mittel vortheilhaft sein kann. Die abgeschnittenen und aufgehäuften Stengel verwelken im Sommer schnell, die Blätter werden schlaff und eignen sich nicht gut zu der beabsichtigten Wirkung. Ich will dieses Mittel nicht bei Pflanzen, welche unmittelbar eingesammelt wurden, angewandt wissen, weil ich in diesem Falle es nicht für ausführbar halte. Die Stengel zerbrechen so leicht, dass diese Arbeit der Pflanzung grossen Nachtheil bringen würde. Kurz, ich kenne bis jetzt noch kein Verfahren zum Entblättern, dessen Annahme vortheilhaft sein würde.

Auch bin ich darauf geleitet worden, die Behandlung von Stengeln und Blättern zu versuchen, und ich glaube, dass dieses Verfahren nicht allein gelingen kann, sondern wahrscheinlich den Vorzug vor den anderen erhalten muss *), und ich freue mich, meine Ueberzeugung durch die von Bérard bestärken zu können, denn ohne dieses wichtige Mittel würden blos die Unkosten der Ernte vielleicht dem Anbau des *Polygonum* hinderlich sein.

In der That sind mit diesem Verfahren Nachtheile verknüpft. Man braucht eine grössere Werkstätte, mehr Kufen und man hat mehr Flüssigkeit zu behandeln. Ich glaube aber nicht, dass diese Vermehrung der Kosten denen des Entblätterns gleich kommt. Bérard bediente sich bei einem seiner Versuche eines Mittels, das, im Falle besonders die Stengel lang und dünn sind, das Volumen merklich vermindern würde, nämlich den ganzen von den Blättern oder von den guten Blättern befreiten untern Theil abzuschneiden. Es käme in diesem Falle darauf an, die Pflanzen in angemessener Höhe abzuschneiden, um so wenig als möglich von dieser unnützen Substanz zu haben.

---

*) Da ich die Anwendung meines Verfahrens bei der Behandlung der Stengel und Blätter nicht versucht habe, so kann ich mich nicht mit Entschiedenheit darüber aussprechen; ich glaube aber, dass man auf diese Weise einen, wenn nicht eben so schönen Indigo erhalten kann, wenigstens einen von wenig geringerer Qualität.

Ich habe mir durch vergleichende Versuche von der Art der Bearbeitung Rechenschaft zu geben gesucht, bei der man von einem bestimmten Stück Land den möglichst grössten Ertrag an Blättern erhalten könnte. Den 14. Juli 1838 wurde auf einem Stück Land mit sehr schönen und gesunden Pflanzen ein Beet durch unmittelbares Abblatten abgeerntet, ein anderes durch Abschneiden der Stengel etwas über dem Stamme, ein drittes Beet blieb unberührt. Die Anzahl der Pflanzen war auf allen gleich. Da den 24. Sept. die Pflanzen auf den beiden ersten Beeten wieder gekeimt hatten, wurde Alles eingeerntet. Der Ertrag war, wie folgt:

zum ersten Male abgepflücktes Beet	erste Ernte	16½	Kilogr.	40½ Kilogr.
	zweite —	24	—	
zum ersten Male abgeerntetes Beet	erste —	15¾	—	36¾ —
	zweite —	21	—	
Beet, auf dem einmal geerntet wurde				38½ —

Nimmt man das Mittel von den beiden ersten Beeten, so sieht man, dass die einzige Ernte der zweimal erhaltenen gleich ist. Sie würde wahrscheinlich noch besser als jene beiden ausgefallen sein, wenn die Blätter 14 Tage oder 3 Wochen eher abgepflückt worden wären, denn zur Zeit des 24. Sept. hatte das letztere Beet den Punct der schönsten Vegetation überschritten. Einige Blätter am untern Theile der Stengel waren eingegangen und vertrocknet, während die anderen nur junge und frische Blätter hatten *).

Wenn man jetzt die Wirkungen des unmittelbaren Pflückens mit denen des Abschneidens der Stengel vergleicht, so sieht man, dass ein gewisser Vortheil zu Gunsten des ersten Verfahrens stattfand. Er ist aber nicht beträchtlich genug, um daraus Schlüsse zu ziehen. Die Frage, ob man eine oder zwei Ernten vornehmen soll, wird gleichfalls durch die Rücksichten auf Sparsamkeit entschieden. Daher kann der Fabricant, welcher Hektaren von *Polygonum* zu bearbeiten hat, sie alle auf einmal und im günstigsten Zeitpuncte abschneiden lassen. Er wird genöthigt sein, seine Stücken dergestalt wirthschaftlich zu benutzen, dass er in einer fast regelmässigen Ordnung die Ar-

*) Wir haben bereits gesehen, dass die beim zweiten Pflücken erhaltenen Blätter weniger Indigo geben, als die beim ersten Pflücken.

Digitized by Google

heit in seiner Fabrik fortgehen lässt. Die zuerst, etwas vor der Blüthe, geschnittenen Stücke sind, wie ich dabei annehme, bestimmt, eine zweite Ernte zu geben, während auf den zuletzt bearbeiteten eine einzige Ernte gehalten wird *).

Ertrag an Blättern auf das Hektare. Die Wichtigkeit dieser Frage machte es sehr wünschenswerth, dass ihre Auflösung für dieses Jahr annähernd gefunden werde. Unglücklicher Weise scheinen sehr wenig Personen sich damit beschäftigt zu haben und andrerseits weichen die vom mittägigen und die vom nördlichen Frankreich dargebotenen Belehrungen so ausserordentlich weit von einander ab, dass es unmöglich ist, eine Mittelzahl zwischen ihnen aufzustellen.

Hr. Jaumes Saint-Hilaire (zu Paris) nahm 4—5000 auf den Pariser Morgen Landes an, was 6600 Kilogr. auf das Hektare entspricht. Ich meinerseits erhielt zu Verrières (Dep. Seine und Oise) und zu Nogent-sur-Vernessac höchstens 12000 und 13000 Kilogr., weit weniger aber in den nicht so guten Pflanzungen, d. h. von 3000 und 4000 bis 7000 und 8000. Man könnte daher diese letztere Zahl, nämlich 8000 Kilogr., als wahrscheinliches Mittel für das nördliche Frankreich annehmen. Aber Hr. Farel zu Montpellier versichert, 800 Kilogr. auf das Are erhalten zu haben, was auf das Hektare 80000 Kilogr. macht, und er glaubt, dass man unter gewöhnlicheren Umständen (denn diess war auf einem sehr fruchtbaren Gartenlande) auf 40000 Kilogr. rechnen kann. Bei aller Achtung vor Hrn. Farel's Charakter und seiner Kenntniss der Landwirthschaft, muss ich doch bekennen, dass ich glaube, es habe bei dieser Beobachtung ein Irrthum stattgefunden. Die Blätter machen nur fast den dritten Theil des ganzen Gewichtes aus, so dass im erstern Falle ein Ertrag von 240000 Kilogr. und im zweiten von 120000 auf das Hektare sein würde. An eine solche Production kann man schwerlich glauben. Bestätigte sich dieselbe

*) Ein so schnelles Verfahren des Ausziehens wie das von mir vorgeschlagene, würde eine Bearbeitung gestatten, die schnell genug ist, um den günstigsten Augenblick zu ergreifen, welcher bei verschiedenen Pflanzungen bekanntlich niemals derselbe ist und der je nach der Lage des Feldes, der Natur des Bodens und dem Zeitpuncte der Pflanzung wechselt.

durch die Beobachtungen des folgenden Jahres, so müsste man alsdann annehmen, dass das *Polygonum* in südlichen Gegenden eine Pflanze ist, von der wir uns hier keine Vorstellung machen können. Und doch hatte das, welches bei mir 12000 Kilogr. (36000 Stengel und Blätter) gab, mehr als 1 Meter Höhe. Es war dergestalt mit Stengeln und Blättern versehen, dass auch nur eine doppelte Production davon auf dem Boden keinen Platz hätte finden können. Ich kann daher für jetzt diese Angabe nur dahingestellt sein lassen, und da sie auf alle Fälle gewiss auf die nördlichen Departements sich nicht anwenden lässt, so glaube ich, dass man, indem man zahlreichere Thatsachen abwartet, für dieselben mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit den Ertrag auf 8000 Kilogr., welchen ich weiter oben angegeben habe, annehmen kann.

XVIII.

Chemische und technologische Abhandlung über das Polygonum tinctorium.

Von

J. GIRARDIN und PREISSER, Professoren der Chemie zu Rouen.

(Journ. de Pharm. Mai 1840. p. 344.)

Um den von der *Société de Pharmacie* vorgelegten Fragen zu entsprechen, liessen wir durch die Ackerbaugesellschaft unserer Stadt 1500 Gr. Samenkörner von *Polygonum tinctorium* im Monat März unter 30 Landwirthe und Grundbesitzer unter der einzigen Bedingung vertheilen, die Ernten an Blättern uns zu überliefern, damit wir den Ertrag an Indigo je nach der Natur des Bodens bestimmen und bei den Färbeversuchen die Behandlung mit dem Farbstoff vornehmen könnten.

Der Anbau wurde daher auf sehr verschiedenen Bodenarten und an sehr verschiedenen Orten vorgenommen. 17 Personen schickten uns den Ertrag ihrer Ernten an Blättern. Diese zu allen Zeitpuncten der Vegetation, vom Monat Juni bis zum November, gesammelten Blätter haben wir der Behandlung unterworfen. Wir wollen so kurz als möglich unsere Versuche und unsere Beobachtungen, die wir in dieser Hinsicht gemacht haben, darlegen.

Digitized by Google

Verfahrungsarten beim Ausziehen des Indigo's.

Zuerst haben wir das Verfahren der Colonien oder das vermittelst der Gährung angewandt. Dieses Verfahren besteht darin, dass man einen Aufguss von den Blättern in einem gleichen Volumen Wasser von 30° macht, ihn ruhig hinstellt, bis sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einem Schaume von einem schönen irisirenden Blau bedeckt, die stark braungefärbte Flüssigkeit abgiesst, die Blätter auspresst und nachher die zusammengegossenen Flüssigkeiten beim Zutritte der Luft schlägt, bis der sich bildende weisse Schaum durch das Schütteln und Umgiessen eine schöne blaue Farbe annimmt. Zu den Flüssigkeiten wird alsdann ungefähr $\frac{1}{10}$ ihres Volumens Kalkwasser zugesetzt. Sie werden geschlagen und von Neuem $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt. Sodann lässt man sie ruhig stehen, bis der ganze Farbstoff, welcher in kleinen Flocken in der Flüssigkeit schwimmt, sich vollständig abgesetzt hat. Hierauf wird vorsichtig abgegossen, und der auf dem Boden der Gefässe sich befindende Indigo wird mit Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, zusammengebracht, um ihm den beigemengten Kalk zu entziehen. Nach einigen Stunden wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Indigo mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet.

Dieses Verfahren ist sehr langwierig und mühsam auszuführen wegen des Schlagens. Es gab uns einen mit grünem Farbstoff sehr beladenen Indigo, welcher folglich ein grünlichbraunes Aussehen hatte. Das erhaltene Product schien uns von so geringer Qualität zu sein, dass wir glaubten, unsere Zuflucht zu anderen Mitteln des Ausziehens nehmen zu müssen.

Wir versuchten besonders das, welches Baudrimont empfohlen hat und welches darin besteht, dass man die Blätter mit siedendem Wasser bedeckt, sie 12 Stunden darin stehen lässt, die Flüssigkeit ablässt und zwei andere Aufgüsse nach einander macht, deren Flüssigkeiten zu dem Producte des ersten Aufgusses gegossen werden, dass man alsdann in die Flüssigkeiten fast ein Hunderttheil von dem Gewicht der Blätter Schwefelsäure bringt, das Ganze 10 Minuten lang rührt und in einem Gefäss mit weiter Oberfläche ruhig stehen lässt. Die Flüssigkeit, welche sogleich auf ihrer Oberfläche ein sehr starkes

blaues Häutchen zeigt, hat sich nach 24 Stunden völlig geklärt. Sie wird abgegossen und der Indigo wird auf einem Filter gesammelt. Er wird hernach bei 50° getrocknet. Dieses Verfahren ist weit schneller und in jeder Hinsicht bequemer als das der Colonien. Der dadurch erhaltene Indigo enthält noch viel grüne Substanz, im Ganzen ist er aber nicht so unrein und an Aussehen ist er dem vorzuziehen, welcher durch Schlagen und besonders durch Kalkwasser ausgezogen wird, wenn man ihn, nachdem er in feuchtem Zustande auf einem Filter gesammelt worden ist, mehrere Male, wie wir es gethan haben, mit etwas alkalisirtem siedendem Wasser wäscht.

Wir haben uns überzeugt, dass zwei Aufgüsse in Wasser von 80° hinreichen. Der dritte Aufguss entzieht den Blättern nichts mehr, denn behandelt man ihn besonders mit Schwefelsäure, so giebt er keine Spur von Indigo. Wir haben uns gleichfalls überzeugt, dass die beste Menge der anzuwendenden Säure ein Hunderttheil auf anderthalb Hunderttheile von dem Gewicht der Blätter ist. Eine stärkere Menge Säure vermindert den Ertrag an Indigo.

Der durch Schwefelsäure ausgezogene Indigo besitzt im feuchten Zustande eine schöne blaue Farbe, beim Trocknen wird er braun, schwer und compact. Statt der Schwefelsäure gebrauchten wir Chlorwasserstoffsäure und wir erhielten ein weit vorzüglicheres Product, sowohl hinsichtlich der Farbe als der Leichtigkeit. Endlich bemerkten wir beim Abändern unserer Versuche, dass, wenn man nach dem Zusetzen der Chlorwasserstoffsäure zu den Flüssigkeiten letztere sogleich durch dünne Leinwand gehen lässt, auf derselben eine mit grüner Substanz gemengte, sehr reichliche eiweissartige Substanz zurückbleibt, und dass die filtrirte Flüssigkeit, wenn sie nachher 10 Minuten geschüttelt oder selbst nur ruhig hingestellt wurde, einen Indigo von schöner blauer Farbe gab, welcher beim freiwilligen Trocknen eine sehr schöne Farbe behält, beim Reiben das kupferartige Aussehen annimmt und eine Leichtigkeit besitzt, welche sich mit der der geschätztesten bengalischen Sorten vergleichen lässt. Dieser Indigo braucht nicht gereinigt zu werden und kann sogleich in den Handel kommen.

Eine andere, nicht weniger wichtige Bemerkung, die wir gemacht haben, ist folgende: wenn man die Infusionen 12 Stun-

Digitized by Google

den und länger fortsetzt, so verliert man einen Theil des in den Blättern enthaltenen Indigo's. Der Grund ist folgender. Der Indigo ist in den grünen Blättern des *Polygonum* im farblosen Zustande enthalten. Das auf diese Blätter gegossene warme Wasser scheidet ihn allmählig von den anderen ihn begleitenden Stoffen ab und löst ihn fast ganz auf. In weniger als 2 Stunden ist diese Wirkung erfolgt. Dauert das Zusammensein des Wassers und der Blätter länger, so absorbirt der aufgelöste farblose Indigo Sauerstoff aus der Luft, geht allmählig in den Zustand von blauem unlöslichem Indigo über und fällt dann auf den holzigen Theil der Blätter nieder, wo er sich sehr fest anhängt. Diess erhellt daraus, dass die Blätter nach dem zweiten Aufgusse blau gefärbt sind und dass die folgenden Aufgüsse ihnen diese Farbe nicht entziehen können. Das Waschen dagegen trägt vielmehr nur dazu bei, den Farbstoff auf dem Pflanzengewebe zu fixiren. Es findet daher ein ziemlich beträchtlicher Verlust an blauem Farbstoff bei dem Verfahren durch zwölfstündiges Aufgiessen, wie es Baudrimont empfahl, statt.

Um diesem grossen Nachtheile abzuhelfen, darf man auf das Bereiten der Aufgüsse nur 2 Stunden verwenden, oder man muss die Blätter lange genug im Wasser lassen, damit, wie bei dem Verfahren der Colonien, die Gährung eintreten kann. Denn alsdann wird der Indigo, welcher im blauen Zustande auf die Blätter oder den Boden der Gefässe niederfiel, desoxydirt, wieder farblos und folglich löslich. Wenn man nach oder während dieser Gährung die Flüssigkeiten ablässt, so entzieht man allen Farbstoff, welchen nachher die Chlorwasserstoffsäure im blauen Zustande fällt.

Endlich wollen wir hier das Verfahren angeben, welches wir als das bequemste und vortheilhafteste empfehlen, sowohl in Hinsicht der Menge als der Güte des Productes. Man bringt die Blätter in ein langes und enges Fass, an dessen unterm Theile sich ein Hahn befindet. Man giesst ungefähr die dreifache Gewichtsmenge von den Blättern Wasser von 30° darauf, bedeckt diese mit einer Weidenflechte, damit sie ganz in der Flüssigkeit eingetaucht bleiben, und überlässt die Operation sich selbst, bis das Wasser eine grünliche Farbe erhalten hat und seine Oberfläche einen schönen irisirenden Schaum zeigt. Darauf wird die Flüssigkeit schnell abgelassen

wobei die Blätter allmählig zusammengepresst werden, und sogleich ein bis anderthalb Hunderttheile Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Man lässt nach Verlauf von 2 Minuten die Flüssigkeit durch nicht sehr dichte Leinwand gehen, um die beiden Substanzen, die grüne und die eiweissstoffartige, welche in grünlichen Flocken mitten in der angesäuerten Flüssigkeit schwimmen, abzuscheiden. Man rührt die filtrirte Flüssigkeit ungefähr 10—15 Minuten zu verschiedenen Malen um, um den aufgelösten Indigo zu oxydiren und ihn endlich 24 Stunden lang der Ruhe zu überlassen. Der Indigo, welchen man auf dem Boden der Gefässe findet, wird auf ein Filter gebracht, mit siedendem, etwas alkalisirtem Wasser gewaschen und endlich bei 40—50° getrocknet. Er besitzt eine sehr schöne Farbe, ist ausserordentlich leicht und kann sogleich in den Handel kommen.

Wir wollen jetzt angeben, wie wir unsere chemischen Versuche mit dem *Polygonum tinctorium* dieses Jahr vorgenommen haben. Wir haben jede Menge Blätter, die uns zugeschickt wurde, besonders behandelt, wie gering sie auch war, indem wir Alles beachteten, was auf jede besondere Behandlung Bezug hatte. Auf diese Weise konnten wir, wenigstens für dieses Jahr, den Theil des Einflusses beurtheilen, welchen die Natur des Bodens, das Alter der Pflanze und die Art des Ausziehens auf den Indigoertrag äussern.

Aus allen unseren Arbeiten dieses Jahres glauben wir folgende Schlüsse ableiten zu können.

1) Das Mittel des Indigoertrages, den wir dieses Jahr erhielten, betrug 0,766 p.C. oder weniger als ein Hunderttheil. Diese Zahl kommt derjenigen sehr nahe, welche von den meisten Chemikern, die vor uns darüber Versuche angestellt haben, angegeben wurde.

2) Der Ertrag änderte sich beträchtlich je nach der Natur des Bodens, auf dem das *Polygonum* angebaut wurde.

Zum Beispiel:

auf humusreichen Wiesen war der Ertrag	1,65
— sehr gedüngtem Sandboden	1,12
— gutem Gartenlande	0,79
— nicht gedüngtem Sandboden	0,67
— schwerem Thonboden	0,66.

Hieraus folgt, dass der Boden der humusreichen Wiesen

am vortheilhaftesten für den Anbau des *Polygonum* zu sein scheint, weil in dieser Art Boden die Pflanze kräftiger ist, mehr Blätter hat und reicher an Farbstoff ist. Man sieht, dass das *Polygonum* in dieser Beziehung sich wie die Indigopflanzen Indiens verhält, denn diese lieben besonders die Ufer der Flüsse und das angeschwemmte oder oft überschwemmte Land.

3) Die Blätter des *Polygonum* sind nicht in allen Zeitpuncten der Vegetation gleich reich an Indigo. Die Menge dieses Stoffes nimmt bis kurz vor der Blüthe immerfort zu. Nach diesem Zeitpuncte nimmt sie auf eine sehr auffallende Weise ab, und wenn die Körner reif sind, so geben die Blätter nur noch Chlorophyll oder grüne Substanz. Gewiss ist, dass vor der Blüthenzeit die Blätter uns im Mittel 1,029 Indigo und nach der Blüthenzeit nur noch 0,538, also ungefähr die Hälfte gaben.

4) In jedem Zeitpuncte der Vegetation gaben die von den Blättern abgesonderten Stengel keine Spur von Indigo.

5) Die Art, wie der Indigo aus den Blättern des *Polygonum* ausgezogen wird, ist nicht gleichgültig.

Bei unseren Versuchen war der Ertrag im Mittel:

bei dem Verfahren der Colonien	1,529
bei dem Verfahren des Hrn. Baudrimont	0,889
bei unserm neuen Verfahren	0,508.

Aber die chemische Analyse und Färbeversuche haben uns gezeigt, dass diese Indigosorten durchaus nicht denselben Grad von Reinheit besitzen und dass von diesem Gesichtspuncte aus sie in umgekehrter Ordnung classificirt werden müssen, so dass in der That unser Verfahren mit Chlorwasserstoffsäure, obwohl es weniger Indigo als die beiden anderen giebt, doch das vortheilhafteste ist, da sein Product sowohl hinsichtlich der Schönheit als der Reinheit vorzüglicher ist. In der That stellt der nach diesem Verfahren erhaltene Indigo, wenn er in die Küpe gebracht worden ist, weit mehr nützlichen Farbstoff dar, als der nach dem Verfahren Baudrimont's erhaltene Indigo, und besonders mehr als der, welcher durch Gährung und Kalkwasser erhalten wurde.

6) Es ist nicht gleichgültig, ob man ganze oder zerstossene Blätter zu den Aufgüssen anwendet, welche daraus den Farbstoff ausziehen sollen; denn wenn sie zerstossen oder zerrie-

Digitized by Google

ben sind, so geben sie merklich weniger Indigo, als wenn sie wohlbehalten und ganz sind.

7) Wenn man Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zur Fällung des Indigo's aus den Aufgüssen der Blätter anwendet, so muss man davon nicht mehr als 1—2 Hunderttheile von dem Gewicht der Blätter anwenden, sonst geht ein Theil von dem Farbstoffe verloren.

8) Der von uns erhaltene Indigo schien uns hinsichtlich seiner Qualität mit dem gewöhnlichen guten gefeuerten bengalischen Indigo verglichen werden zu können, dessen Preis jetzt, jedoch ausnahmsweise, 20 Fr. für das Kilogr. beträgt. Beim Färben gab er uns fast eben so gute Resultate, fast so dauerhafte, so satte und so schöne Farben.

9) Die beim Trocknen wegen der Oxydation des farblosen Indigo's, den sie enthalten, fast blau gewordenen Blätter können in diesem Zustande nicht mehr Indigo geben als nach den bei den frischen Blättern angegebenen Verfahrungsarten.

10) Zufolge unserer Versuche und der Berechnung mehrerer Personen, welche dieses Jahr in unserer Gegend das *Polygonum* angebaut haben, kann die Ernte an Blättern im Mittel zu 12968 Kilogr. auf das Hektare geschätzt werden.

Da der mittlere Ertrag an Indigo 0,766 betrug, so geht daraus hervor, dass diese 12968 Kilogr. Blätter 99 Kilogr. Indigo gegeben haben würden, welche zum mittlern Preise von 15 Fr. das Kilogr. einen Werth von 1485 Fr. darstellen würden. Da nun aber das Mittel der Unkosten für den Anbau auf das Hektare 1553 Fr. betrug, so folgt daraus, dass das mit *Polygonum* bebaute Hektare dem Anbauenden einen Verlust von 68 Fr. verursachen würde, ohne die Unkosten für das Ausziehen des Indigo's zu berechnen. Obgleich uns noch einige Data fehlen, um diese Unkosten genau zu bestimmen, so glauben wir doch, dass man einstweilen die Kosten des Ausziehens für 12—15000 Kilogr. auf 200 Fr. anschlagen kann.

Zufolge dieser Berechnungen möchte es daher nicht gerathen sein, bei uns diesen landwirthschaftlichen und industriellen Gewerbszweig zu versuchen. Jedoch muss ich dabei noch bemerken:

A) dass, da das vorige Jahr sehr kalt und folglich der Entwickelung des *Polygonum* nicht sehr günstig war, der Er-

Digitized by Google

trag an Blättern und an Indigo nicht so reichlich ausgefallen ist, als diess in einem Normaljahre der Fall sein würde;

B) dass, da der Anbau auf allen Bodenarten vorgenommen wurde und die Erfahrung uns gelehrt hat, dass die humusreichen Wiesen ein weit vorzüglicheres Product liefern als alle anderen Bodenarten, man auf einen weit beträchtlichern Indigoertrag rechnen könnte, wenn man das *Polygonum* ausschliesslich auf den Wiesen an den Ufern der Seine anbaute;

C) dass, da der Anbau auf diesen Wiesen versuchsweise und nicht mit aller der Sorgfalt vorgenommen wurde, welche man bei einem regelmässigen Anbau im Grossen anwenden würde, jetzt, wo man durch die Erfahrungen dieses Jahres unterrichtet ist und übrigens die Einsammlungen nicht alles das gegeben haben, was sie hätten geben können, in der Folge noch ein weit reichlicherer Ertrag an Blättern zu hoffen steht als der ist, worauf wir unsere Berechnungen basirt haben;

D) dass endlich die Unkosten, nach denen wir unsere Berechnungen gemacht haben, gewiss weit höher sind, als sie es wirklich sein würden, wenn der Anbau auf den Wiesen der Seineufer vorgenommen würde, da der Werth dieser Bodenarten nicht ganz so hoch ist als der, welchen wir den verschiedenen Bodenarten beigemessen haben, auf denen dieses Jahr die Versuche vorgenommen wurden.

Daher würde einerseits der Ertrag weit grösser sein, andrerseits die Productionskosten geringer. Wie dem nun auch sei, so zweifeln wir doch sehr, dass in unseren kalten Gegenden das *Polygonum* jemals mit Vortheil angebaut werden könne.

Ueber das Färben mit den Blättern des Polygonum.

Da das Färben der Zeuge mit dem Indigo des *Polygonum* nichts Besonderes darbietet und dieser Indigo sich in den Küpen auf dieselbe Weise wie der indische Indigo verhält, so halten wir es für unnöthig, hier alle die Versuche zu beschreiben, welche wir in dieser Beziehung angestellt haben.

Wir glauben aber, dass es nicht ohne Interesse ist, die verschiedenen Versuche darzulegen, welche wir angestellt haben, um zu erfahren, ob die trocknen Blätter des *Polygonum* direct beim Färben dienen können.

Die sorgfältig in einem Trockenofen getrockneten Blätter

geben, wie wir bereits gesagt haben, keinen Indigo mehr, wenn man sie den verschiedenen bei den frischen Blättern angewandten Verfahrungsarten des Ausziehens unterwirft. In der That erzeugen in den von dem Aufgusse dieser trocknen Blätter herrührenden Flüssigkeiten Kalkwasser und Säuren nur einen braungelben Niederschlag, welcher nur Spuren von Indigo enthält. Diess kommt daher, dass beim Trocknen das farblose Indigblau der frischen Blätter sich in unlöslichen blauen Indigo umgewandelt hat, welcher mit dem Pflanzengewebe innig verbunden bleibt, wie ein unlöslicher Lack. Viele Thatsachen beweisen uns die grosse Verwandtschaft der Pflanzenfaser gegen die Farbstoffe, und man darf nicht darüber erstaunen, dass diese Pflanzenfaser auf sie wie die anderen organischen Gewebe wirkt und sich derselben mit hinlänglicher Stärke bemächtigt, so dass sie dieselben an das dazu gebrachte Wasser nicht abtritt. Alle die, welche sich mit der Färberei beschäftigt haben, wissen sehr wohl, dass man beim Färben mit Krapp die Bäder nicht in Berührung mit den gefärbten Zeugen erkalten lassen darf, denn sonst wird die Farbe der letzteren schwach, weil die Pflanzenfaser der Wurzel, wenn sie zum grossen Theil durch das Färben erschöpft ist, einen Theil des Farbstoffes, welchen die Zeuge anfangs entzogen hatten, wieder aufnimmt und stark fixirt. In Folge dieser Verwandtschaft der Pflanzenfaser gegen die Farbstoffe ist es auch unmöglich, die Farbhölzer und Farbwurzeln bei unseren gewöhnlichen Färbeoperationen vollkommen auszuziehen, und man erleidet daher beträchtlichen Verlust an Farbetheilen, welcher z. B. beim Krapp sich auf die Hälfte von der ganzen Menge desselben beläuft.

Wir haben gezeigt, dass die trocknen Blätter des *Polygonum*, wenn sie mit Kalk, Kleien und Krapp in die warme Küpe gebracht, d. h. wie die Waidblätter behandelt werden, zwar blaue helle Farben geben, die aber nicht zu verachten sind, und dass sie in dieser Beziehung die Waidblätter übertreffen, welche beim Färben der Wolle in den sogenannten Waidküpen noch gebraucht werden.

Unsere Küpen wurden mit den Blättern des *Polygonum* auf folgende Weise angesetzt. In ein cylindrisches Gefäss von Eisenblech von 20 Litre Inhalt brachten wir folgende Substanzen:

15 Kilogr. Wasser,

Digitized by Google

500 Gr. trockne Blätter des *Polygonum*,
40 — elsasser Krapp,
28 — gebrannten Kalk,
20 — Kleien.

Das Wasser war vor dem Zusetzen der Substanzen zum Sieden gebracht worden. Die Küpe wurde mehrere Male aufgerührt und nachher mit grober Leinwand bedeckt, welche durch ein Bret festgehalten wurde. Vermittelst einiger unter das Blechgefäss gebrachten rothglühenden Kohlen wurde eine gelinde Temperatur erhalten.

Den folgenden Tag wurde die Küpe von Neuem umgerührt und erhitzt. Erst 2 Tage nach ihrer Bereitung konnte man damit färben. Ehe die Zeuge oder Garne eingetaucht wurden, brachte man sie auf die Temperatur von 35—55°. Kalt gab diese Küpe nur sehr schwache Farben, und wenn sie bis zum Sieden oder nahe daran erhitzt wurde, trat sie gleichfalls weniger Farbstoff ab als innerhalb der von uns angegebenen Temperaturbestimmungen.

Diese so mit 500 Gr. trockner Blätter angesetzte Küpe konnte kaum 2 Gr. Indigo enthalten, und doch erhielten wir mit ihr, sogar nach 3—4 Minuten, ziemlich hübsche Nüancen von Hellblau. Diese Nüancen wurden dunkler, wenn die Zeuge länger in der Küpe gelassen wurden. Nach mehrmaligem Eintauchen, von dem jedes 12 Minuten dauerte, erhielten wir ziemlich gesättigte Nüancen. Um diese Küpe zu erschöpfen, muss man eine grosse Anzahl Proben anwenden. Die Polygonumküpe erfordert beim Ansetzen eine gewisse Sorgfalt. Man muss sie besonders alle Tage erhitzen, oft umrühren und von Zeit zu Zeit eine geringe Menge gebrannten Kalk zusetzen.

Eine ähnliche Küpe haben wir so angesetzt, dass wir statt der trocknen Blätter 5 Gr. käuflichen Indigo zusetzten. Sie gab bei derselben Leitung nur kaum merkliche Farben, weil wahrscheinlich der Indigo durch die Kleien und den Krapp nicht desoxydirt werden konnte. In der Polygonumküpe erhöhen die Blätter beim Gähren die Wirkung dieser letzteren Substanzen und bewirken die Desoxydation des in dem Pflanzengewebe eingeschlossenen Indigo's leichter.

Um das Färbevermögen der trocknen Blätter des *Polygonum* und des Waides vergleichsweise zu bestimmen, setzten

Digitized by Google

wir besonders zwei Küpen an mit gleichen Mengen dieser beiden Arten von Blättern, nämlich mit 500 Gr. und mit den anderen Ingredienzen in ähnlichen Verhältnissen wie die oben angegebenen. Die beiden Küpen wurden auf dieselbe Weise behandelt. Sie wurden jeden Tag umgerührt und fast in gleichem Grade erhitzt.

Die Blätter des *Polygonum* hatten nach 3 Tagen eine völlige Gährung erlitten und waren in eine Art Brei verwandelt worden, der sich auf dem Boden der Küpe absetzte. Der Waid, welcher bei weitem mehr Pflanzenfaser enthält, hatte mitten in der Flüssigkeit eine voluminöse Masse gebildet.

Das Färben mit diesen Küpen gab sehr verschiedene Resultate. Die Polygonumküpe gab selbst nach 5 Minuten hübsche hellblaue Nüancen, während die Waidküpe nur eine schmuziggelbe Farbe gab. Da wir glaubten, dass diese Küpe vielleicht nicht genug gegohren hätte, so fuhren wir noch mehrere Tage fort zu erhitzen und umzurühren, erhielten aber keine befriedigenden Resultate mehr.

Vilmorin, der Sohn, hat angegeben, dass man eine Vitriolküpe mit trocknen Blättern des *Polygonum* ansetzen könne, welche zuvor durch Kochen von allen in Wasser löslichen Substanzen befreit worden wären. Wir wollten diese Behauptung untersuchen, daher setzten wir eine Küpe an mit:

15 Litre Wasser,
150 Gr. Pulver von getrockneten Blättern,
115 — Vitriol,
60 — Kalk,
20 — Kali.

Das Wasser wurde vor dem Einbringen der Ingredienzen auf 40—45° erwärmt. Die Küpe wurde mehrere Male umgerührt. Aber weder den nächsten Tag noch die folgenden Tage konnten wir mit derselben Nüancen erhalten. Die klare Flüssigkeit, abgegossen und beim Zutritte der Luft geschlagen, gab kaum Spuren von Indigo.

Wahrscheinlich kann die Gährung aus Mangel einer hinreichenden Menge organischer Substanzen sich nicht gehörig in dieser Küpe entwickeln, so dass dadurch der in dem Pflanzengewebe eingeschlossene Indigo nicht in Freiheit gesetzt wird.

Digitized by Google

Vergleichende Analyse des bengalischen Indigo's und des Indigo's von Polygonum tinctorium.

Berzelius hat den käuflichen Indigo analysirt und gefunden, dass diese Färbesubstanz ausser Indigblau drei verschiedene, sehr merkwürdige Substanzen enthält, nämlich:

eine eigenthümliche Substanz, welche dem Pflanzenleim sehr nahe kommt,

eine braune Substanz, welche Indigbraun genannt wurde und

eine rothe Substanz, welche Indigroth oder rothes Harz des Indigo's genannt wurde.

Der schwedische Chemiker hat die relativen Mengen dieser unmittelbaren Stoffe des Indigo's nicht bestimmt (man sehe sein *Lehrbuch der Chemie Th. VI. S. 53 u. f.*). Es war interessant, zu untersuchen, ob der Indigo des *Polygonum tinctorium* dieselbe unmittelbare Zusammensetzung sowohl hinsichtlich der Anzahl als der respectiven Mengen seiner Bestandtheile zeige. Wir unternahmen diese Arbeit, indem wir der Vergleichung wegen gleiche Gewichtsmengen, 1 Gr. gewöhnlichen guten gefeuerten bengalischen Indigo und eben so viel Indigo anwandten, welcher nach unserm Verfahren vom *Polygonum* erhalten worden war.

1) Der feingepulverte Indigo wurde mit verdünnter Schwefelsäure in eine Porcellanschale gebracht und hierauf ungefähr ½ Stunde gekocht. Die Flüssigkeit des *Polygonum*, welche wir A nennen wollen, nahm eine sehr lebhafte orangerothe Farbe an. Das Sieden musste mit neuer Säure wiederholt werden, um aus dem Indigo alle löslichen Substanzen auszuziehen. Der bengalische Indigo, welchen wir B nennen wollen, trat an das Wasser nur eine geringe gelbe Farbe ab.

Die Auflösung A enthielt den Indigleim von Berzelius und einen Farbstoff von lebhaft rother Farbe, der in Wasser löslich ist und in dem gewöhnlichen Indigo nicht vorkommt. Um diesen Farbstoff abzuscheiden, wurde die Flüssigkeit A in einer Platinschale bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher fast den ganzen rothen Farbstoff entzog. Diese Substanz, welche beim Abdampfen der ätherischen Lösung trocken erhalten wurde, wog 0,034 Gr.

Der Leim wurde mit siedendem Alkohol zusammengebracht

und die Auflösung bis zur Trockne abgedampft. Der gelbliche Rückstand besass alle dem Indigleim von Berzelius beigelegten Charaktere. Er war in Wasser löslich und durchaus nicht leimend, er verbrannte mit einer russigen Flamme und seine wässrige Auflösung wurde nach einigen Tagen unter Verbreitung eines stinkenden Geruches faul. Unserer Meinung nach hat diese Substanz mit Unrecht den Namen Indigleim erhalten, denn ihre meisten Charaktere sind von denen des Pflanzenleimes der Getreidearten sehr verschieden.

Die Auflösung B wurde in einer Platinschale bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt und die weingeistige Lösung abgedampft, um den Indigleim trocken zu erhalten, dessen Gewicht geringer war als des aus der Flüssigkeit A ausgezogenen.

2) Das Indigbraun ist in dem Indigo des *Polygonum* noch reichlicher vorhanden als in dem gewöhnlichen Indigo. Wir erhielten es bei der Behandlung des durch angesäuertes Wasser ausgezogenen Indigo's mit Aetzkali. Sobald man etwas Wärme anwendet, bläht sich das Gemenge und wird schwarz. Die Flüssigkeit wird so dick, dass man sie nur mit Schwierigkeit filtriren kann, wofern sie nicht mit einer gewissen Menge Wasser verdünnt wird. Nach dem Filtriren hat sie eine dunkelbraune Farbe. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure setzt sie sehr reichliche Flocken von dunkelbrauner Farbe ab. Die von dem Indigo des *Polygonum* herrührenden Flocken waren voluminös und füllten das halbe Glas an, während die vom bengalischen Indigo in geringer Menge in der Flüssigkeit schwammen. Diese Flocken wurden von der geringen Menge beigemengten Indigblaues durch Auflösen in kohlensaurem Ammoniak, Abdampfen bis zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser befreit.

Die Flüssigkeiten, woraus das Indigbraun durch Schwefelsäure abgeschieden war, enthielten noch ein wenig Indigleim, den man durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Kalk, Filtriren, Abdampfen bis zur Trockne und Wiederauflösen des Rückstandes in Alkohol abscheidet.

3) Um die Menge des rothen Harzes des Indigo's zu bestimmen, digerirt man den durch angesäuertes Wasser und Aetzkali nach einander ausgezogenen Indigo in Alkohol. In der Kälte färbt sich der Alkohol kaum. In Folge

Digitized by Google

eines halbstündigen Siedens nimmt der Alkohol mit dem Indigo des *Polygonum* eine so dunkelrothe Farbe an, dass er undurchsichtig wird. Mit bengalischem Indigo färbt sich der Alkohol weit weniger.

Es sind ziemlich zahlreiche Behandlungen mit siedendem Alkohol nöthig, um dem Indigo seinen ganzen rothen Farbstoff zu entziehen. Die weingeistigen Flüssigkeiten setzen beim Erkalten etwas Indigblau ab. Durch Abdampfen bis zur Trockne nach dem Erkalten und Filtriren erhielten wir das rothe Harz in Schuppen von sehr dunkler braunrother Farbe. Es hält in diesem Zustande etwas Indigbraun zurück.

4) Der Indigo, dem nach den oben beschriebenen Verfahrungsarten der Indigleim, dasIndigbraun und das Indigroth entzogen worden waren, enthält nur noch Indigblau und Salze oder unorganische Substanzen. Da man, wie wir uns mehrere Male überzeugt haben, immer einen beträchtlichen Theil Indigblau verliert, wenn man es ganz rein abzuscheiden sucht, so haben wir darauf Verzicht geleistet, die Menge dieses Stoffes direct zu bestimmen, und wir haben uns begnügt, den auf die angegebene Art behandelten Indigo dem Rothglühen zu unterwerfen, um das Indigblau zu zerstören und die Menge der mineralischen Substanzen zu erhalten.

5) Um endlich die Menge des in beiden Indigosorten enthaltenen hygrometrischen Wassers zu erhalten, haben wir 1 Gr. von jeder derselben bei einer Temperatur von 100° getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand.

Folgendes ist daher die Zusammensetzung, welche wir glauben den beiden Indigosorten, die wir vergleichen wollten, beilegen zu können.

Gewöhnlicher guter gefeuerter bengalischer Indigo.	
Wasser	5,7
Indigleim	1,5
Indigbraun	4,6
rothes Harz	7,2
Mineralsubstanzen	19,6
Indigblau	61,4
	100,0

Indigo des *Polygonum tinctorium.*	
Wasser	6,8
Indigleim	1,8
in Wasser löslicher rother Farbstoff	3,4
Indigbraun	8,5
rothes Harz	15,6
Mineralsubstanzen	14,8
Indigblau	49,1
	100,0.

Digitized by Google

Wie man sieht, ist der Indigo des *Polygonum* unreiner als der gewöhnliche gute gefeuerte Indigo. Der Gehalt dieser beiden Indigosorten an reinem Indigblau steht ungefähr in dem Verhältnisse von 4 zu 5. Uebrigens würde dieses Verhältniss bedeutend verschieden gewesen sein und ohne Zweifel zum Vortheil des Indigo's vom *Polygonum*, wenn wir ihn mit anderen käuflichen Indigosorten und besonders mit den Indigosorten von Oude, Manilla, Aegypten, Guatimala und Casaque verglichen hätten, denn der Gehalt an Indigblau ist in den verschiedenen Indigosorten dieser Länder sehr verschieden. Die Kürze der Zeit gestattete uns nicht, alle diese vergleichenden Analysen anzustellen.

Analyse der Blätter des Polygonum tinctorium.

Es blieb uns noch übrig, die chemische Zusammensetzung der Blätter des *Polygonum* zu bestimmen. Die Analyse derselben wurde auf folgende Weise angestellt:

1) 100 Gr. frischer Blätter wurden in einem Porcellanmörser zerstampft und mit destillirtem Wasser befeuchtet. Die grasgrüne Flüssigkeit röthete das Lakmuspapier. Auf ein Filter gebracht, liess sie eine ziemlich reichliche grünliche Substanz zurück, lief klar durch, war aber noch grün gefärbt.

Diese Flüssigkeit und das Waschwasser wurden zusammen in eine Glasretorte gebracht, mit der ein Vorstoss und ein Ballon verbunden waren, und einer langsamen Destillation unterworfen. Während dieser Operation gerannen Flocken von Eiweissstoff, wobei sie den grünen Farbstoff mit sich fortrissen. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde hatte diese Flüssigkeit nur noch eine röthlichgelbe Farbe.

A. *Destillirte Flüssigkeit.* Die destillirte Flüssigkeit war farblos. Sie hatte einen starken aromatischen Geruch, der von einem sehr scharfen ätherischen Oele herrührte, wovon eine geringe Menge über dem Producte der Destillation stand. Dieses Oel fällte das Gold aus seinen Auflösungen und liess beim Abdampfen auf einem Platinspatel keinen Rückstand.

Die Flüssigkeit röthete etwas das Lakmuspapier. Um die Natur der Säure zu erkennen, welche beim Destilliren übergegangen war, wurde die Flüssigkeit mit etwas kohlensaurem Kali neutralisirt und in einer Schale bis zur Trockne abge-

Digitized by Google

dampft. Der salzige und weisse Rückstand entwickelte beim Befeuchten mit Schwefelsäure einen starken Geruch nach Essigsäure.

Es befand sich keine Spur von Schwefel in der destillirten Flüssigkeit. Es entstand bei Anwendung der meisten Reagentien keine Trübung.

B. Die Flüssigkeit der Retorte wurde filtrirt, um den geronnenen und durch das Chlorophyll gefärbten Eiweissstoff zu sammeln. Durch wiederholte Behandlungen mit siedendem Alkohol wurde die ganze grüne Substanz abgeschieden und der Eiweissstoff völlig entfärbt, dessen Gewicht im trocknen Zustande 7,2 betrug. Beim Erhitzen auf einem Platinbleche verkohlte er sich und liess nach dem Glühen einen kaum merklichen, aus alkalischen Chlorüren bestehenden Rückstand.

C. Die durch das Filtriren von dem gefärbten Eiweissstoffe abgeschiedene Flüssigkeit hatte, wie wir bereits gesagt haben, eine röthlich-gelbe Farbe. Sie wurde bis zur Trockne in einer Platinschale abgedampft. Der braungelbe Rückstand wog 10,4. Er war sehr löslich in Alkohol, den er roth färbte, und etwas weniger in Aether. Seine wässrige Auflösung wurde durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Es setzte sich ein brauner Lack ab, der gewaschen und nachher in destillirtem Wasser zerrührt wurde, um das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft. Es blieb ein röthlichgelber Farbstoff von 5,4 an Gewicht zurück.

Dieser Farbstoff hat folgende ausgezeichnete Charaktere: er ist sehr löslich in Wasser, giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen braunen und mit Eisensalzen einen schwarzbraunen Niederschlag. Säuren machen seine Farbe heller, Alkalien bräunen sie. Er lässt beim Glühen keinen Rückstand. Er giebt übrigens alle den nicht stickstoffhaltigen Substanzen eigenthümliche brenzliche Producte.

Die Flüssigkeit C wurde nach Abscheidung dieses Farbstoffes bis zur Trockne abgedampft und mit Alkohol behandelt. Die weingeistige Flüssigkeit gab einen aus Chlorüren und salpetersaurem Kali bestehenden Salzrückstand. Was durch Alkohol nicht aufgelöst wurde, lösten wir durch Wasser auf, um die Salze und die gummiartige Substanz zu entziehen. Diese

Digitized by Google

letztere wurde von der Auflösung durch eine hinreichende Menge verdünnten Alkohols abgeschieden.

Die in den in Wasser löslichen Salzen enthaltene Menge von Chlor und Schwefelsäure wurde durch Fällen der Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd und Chlorbaryum bestimmt. Die Mengen der Basen wurden durch die Analyse der Aschen bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 5 Gr. trockner Blätter in einem kleinen Platintiegel eingeäschert. Sie liessen einen weissen Rückstand von 0,84 Gr. Dieser Rückstand veranlasste mit den Säuren ein lebhaftes Aufbrausen wegen des kohlensauren Kali's, das von der Zerstörung des salpetersauren und essigsauren Kali's herrührte. Auf die gewöhnliche Weise analysirt, gab er uns bestimmte Gewichte von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali, von Chlorkalium, Chlorcalcium und Chlormagnesium, so wie von phosphorsaurem Kali und Kieselerde.

2) Der Saft der Blätter enthält auch Aepfelsäure, wahrscheinlich als äpfelsaures Kali. Die Anwesenheit dieser Säure erkannten wir auf folgende Weise:

Der Saft der frischen Blätter wurde durch Sieden von seinem Eiweissstoffe und seinem Chlorophyll befreit und durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt. Es bildete sich ein ziemlich reichlicher braun gefärbter Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde nach dem Waschen und Einrühren in Wasser einem Strome von Schwefelwasserstoff unterworfen. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und nachher bis zur Trockne abgedampft. Der sehr saure und noch etwas mit Farbstoff verunreinigte Rückstand wollte nicht krystallisiren. Er wurde durch Barytwasser und nicht durch Kalkwasser gefällt. Er gab einen weisslichen blättrigen Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und essigsaurem Bleioxyd.

3) Die trocknen Blätter wurden gepulvert, darauf der Wirkung des Aethers in einem kleinen Verdrängungs-Apparate unterworfen und gaben eine braune Tinctur von sehr adstringirendem Geschmacke, welche beim freiwilligen Verdunsten eine Substanz zurückliess, die alle Charaktere der Gerbsäure hatte. Diese Säure wurde gereinigt und in gelblichen kleinen Platten erhalten.

4) Wir haben bereits erwähnt, dass der Saft der frischen Blätter auf dem Filter eine ziemlich reichliche grüne Substanz

Digitized by Google

zurücklässt. Diese Substanz wurde völlig durch Alkohol ausgezogen, und die sehr gefärbten Tincturen, welche wir erhielten, wurden zu denen gegossen, welche vom Waschen des grün gefärbten Eiweissstoffes herrührten. Selbst das Filter wurde dem Kochen mit Alkohol unterworfen, um alles Chlorophyll zu sammeln. Alle siedenden weingeistigen Flüssigkeiten wurden abgegossen und zusammengegossen und setzten beim Erkalten durch etwas Chlorophyll gefärbtes Wachs ab. Dieses Wachs wurde durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt. Wir erhielten 2,32.

Die schön grünen weingeistigen Flüssigkeiten, welche das Chlorophyll enthielten, wurden bis zur Trockne abgedampft. Der dunkelgrüne Rückstand wog 6,1.

Die mit siedendem Alkohol erschöpfte Substanz bestand nur noch aus Resten von Pflanzenfaser, welche durch den Indigo der Blätter blau gefärbt waren. Beim Glühen der Pflanzenfaser erhielten wir einen aus Kieselerde und kohlensaurem Kalk bestehenden Rückstand.

Die Unmöglichkeit, den Indigo von der Pflanzenfaser, mit der er innig verbunden ist, völlig abzuscheiden, veranlasste uns, nach vielen Versuchen, die Absicht aufzugeben, den Indigo direct zu bestimmen, um so mehr, als wir aus den von uns versuchten und mehrere Monate wiederholten verschiedenen Verfahrungsarten des Ausziehens übrigens die mittlere Menge Indigo, welche man in den frischen Blättern annehmen kann, kannten.

Indem wir die durch die Analyse der frischen und trocknen Blätter des *Polygonum* erhaltenen Resultate mit den Beobachtungen verbanden, welche wir beim Ausziehen daraus im Grossen gemacht hatten, glauben wir die Zusammensetzung der frischen Blätter dieser Pflanze folgendermaassen darstellen zu können:

Wasser	66,66
Pflanzenfaser	7,40
Indigo (mit Inbegriff des Indigleimes, des Indigbrauns und des Indigroths)	1,00
in Wasser löslicher röthlich-gelber Farbstoff } in Alkohol und Aether löslicher rother Farbstoff }	5,40
Chlorophyll	6,10
Latus	86,56

Digitized by Google

Transport	86,56
Wachs	2,32
Eiweissstoff	1,20
Gummi	0,90
Gerbstoff	0,40
salpetersaures Kali	0,64
essigsaures Kali	2,04
Chlorkalium	0,60
Chlorcalcium	0,71
schwefelsaures Kali	0,81
phosphorsaures Kali	0,42
Kieselerde	1,54
aromatischer Stoff oder scharfes ätherisches Oel, freie Essigsäure, äpfelsaures Kali, Chlormagnesium, kohlensaurer Kalk	0,96
	100,00.

Endlich bietet sich hier noch eine Frage dar, die nämlich, in welchem Zustande sich das Indigblau in den frischen Blättern des *Polygonum* befinde.

Es ist für uns nicht mehr zweifelhaft, dass es darin als farbloses und lösliches Indigblau enthalten ist. Wir könnten viele Thatsachen zur Unterstützung dieser Meinung anführen, wir wollen uns aber darauf beschränken, an folgende zu erinnern, denn sie reicht, wie wir glauben, hin, alle Zweifel in dieser Hinsicht zu heben.

Wenn man ganz gesunde, gehörig entwickelte und vor der Blüthe gesammelte frische Blätter 1—2 Stunden lang mit Wasser von 30° digeriren lässt, so erhält man eine etwas gelbbraun gefärbte, völlig durchsichtige Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit zeigt nach dem Abgiessen von den Blättern und dem Filtriren durch dichte Leinwand keine flockige Substanz in Suspension. Wenn man sie alsdann beim Zutritte der Luft mit oder ohne Zusatz von Kalk oder einer Säure rührt, so setzt sie allmählig Flocken von blauem Indigo ab, dessen Menge zunimmt, je nachdem der Zutritt der Luft vollkommen ist.

Da nun aber das Indigblau in Wasser unlöslich ist und sich daher aus den Flüssigkeiten abscheidet, so ist es sehr ein-

Digitized by Google

leuchtend, dass es nicht im blauen Zustande in diesen Flüssigkeiten und folglich in den Blättern enthalten ist.

Und diess ist so wahr, dass, wenn die Blätter von *Polygonum* beim Zutritte der Luft getrocknet werden, sie allmählig eine bläuliche Farbe annehmen und endlich zahlreiche Flekken von einem stärkern Blau zeigen. Diese Wirkung erfolgt weit schneller, wenn das Gewebe der Blätter zerrissen ist. In diesem Zustande der Färbung treten sie keine Spur von Indigblau an das Wasser mehr ab, mit dem sie digerirt werden, so dass es wirklich unmöglich ist, Indigo daraus zu ziehen, wenn man das Verfahren befolgt, durch welches man denselben aus den frischen Blättern erhält.

Diese leicht zu beweisenden Thatsachen reichen gewiss hin, um zu beweisen, dass der Indigo im farblosen und löslichen Zustande in dem unversehrten Gewebe der in völliger Vegetation befindlichen Blätter enthalten ist.

Die mikroskopischen Beobachtungen, welche wir mehrere Male gegen das Ende Augusts angestellt haben, bestätigen die Meinung, die wir so eben aufstellten. Wir wollen uns auf die Darlegung folgender Thatsachen beschränken.

1) Ein dünnes Scheibchen von Zellgewebe, das wir vom Rande eines frischen Polygonumblattes abgenommen hatten, brachten wir unter ein gutes Mikroskop und beobachteten es nach einander mit verschiedenen Linsen. Anfangs fanden wir jede Zelle völlig durchsichtig, die Wand war blos mit einer dünnen Schicht von Chlorophyll belegt, welches zuweilen (bei den besten und am meisten entwickelten Blättern) einen bläulichen Wiederschein zeigte. Wenn dieses Scheibchen trokken wurde, färbte sich jede Zelle zuerst hellblau, ohne seine Durchsichtigkeit ganz zu verlieren. Es zeigten sich einige Kügelchen von etwas sphärischer Gestalt, die an den Rändern ein wenig schattirt waren. Nachher wurden diese Kügelchen bald völlig undurchsichtig, ehe sie das starke Blau erreicht hatten, welches sie einige Stunden später annahmen, nachdem sie mehrere Male nach einander angefeuchtet und getrocknet worden waren. Wir haben niemals in der relativen Anordnung dieser Kügelchen im Innern derselben Zelle etwas beobachtet, was auf ein Gesetz deutete.

2) Nachdem wir die frischen Blätter des *Polygonum* mit

Digitized by Google

siedendem Wasser übergossen und darauf zu diesem Wasser Chlorwasserstoffsäure gesetzt hatten, brachten wir einen Tropfen der Flüssigkeit unter das Mikroskop und beobachteten die Erzeugung der blauen Farbe. Alsdann bemerkten wir, dass die Kügelchen nach ihrer Bildung von einer convergirenden Bewegung ergriffen wurden, woraus eine Art von Aggregation in Gestalt von Kammzähnen um eine Axe entstand. Diese Zähne selbst dienten zuweilen anderen kleineren Zähnen als Axen und sie nahmen zusammen in diesem Falle die Gestalt einer kleinen Schneeflocke an. Wenn in Folge einer Bewegung die Kügelchen getrennt worden waren, so kehrten sie bei eintretender Ruhe der Flüssigkeit zu den vorigen ähnlichen Gruppirungen zurück.

XIX.

Auszug aus dem Berichte über vorstehende Abhandlungen, im Namen einer Commission der Société de Pharmacie abgefasst

von

BUSSY, Berichterstatter.

(Journ. de Pharm. Mai 1840. p. 271.)

Die von der Gesellschaft vorgelegten Fragen waren folgende:

1) zu bestimmen, welche Körper in die Zusammensetzung des *Polygonum tinctorium* eingehen;

2) genau die Menge des in dieser Pflanze enthaltenen Indigblaues zu bestimmen und anzugeben, in welchem Zustande es sich darin befinde;

3) ein Verfahren zum Ausziehen des Farbstoffes anzugeben, welches mit Vortheil gebraucht werden kann und ein den besten käuflichen Indigosorten vergleichliches Product giebt.

Drei Abhandlungen sind bei der Gesellschaft eingereicht worden. Sie wurden mit No. 3, 4 und 5 bezeichnet. Wir wollen sie nach einander prüfen.

Abhandlung No. 3.

Der Verf. von No. 3 giebt zuerst den analytischen Gang an.

Digitized by Google

Die Commission konnte diese Analyse *) nicht wiederholen, aber das Vorhandensein der darin angegebenen Hauptproducte wird durch die Analysen der anderen Concurrenten bestätigt.

Zustand des Indigblaues in der Pflanze.

Der Verf. hat, indem er zur Basis und zum Ausgangspunct seiner Arbeit die von Robiquet beobachtete merkwürdige Thatsache von der Wirkung des Aethers auf die Blätter des *Polygonum* nahm, dieselbe entwickelt und daraus die glücklichsten Folgerungen gemacht. Ihm zufolge kommt das Indigblau in den Blättern des *Polygonum* bald im weissen, bald im blauen Zustande vor, aber immer in Verbindung mit einem rothen Farbstoffe, womit es eine in Aether und Wasser lösliche Verbindung bildet. So würde sich das Indigblau in den zu ihrer völligen Entwickelung gekommenen Blättern fast ganz im blauen Zustande befinden, während es in den erbleichten und in den sehr jungen Blättern im weissen Zustande vorkommt. Je nachdem aber letztere sich entwickeln, geht das darin enthaltene Indigblau in den blauen Zustand über.

Die rothe Substanz, wovon hier die Rede ist, scheint in den anderen Indigopflanzen vorzukommen und soll dieselbe Substanz sein, welche bereits von Chevreul und Berzelius beobachtet und beschrieben worden ist. Der Verf. stützt übrigens seine Meinung über das Vorhandensein dieser Substanz und über ihre Verbindung mit dem Indigblau in dem *Polygonum* auf folgende Versuche.

Er erhielt bei der Behandlung der frischen Blätter mit Aether und nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung als Rückstand eine harzartige Substanz von gelblich-grüner Farbe, welche aus ziemlich regelmässigen kleinen Kügelchen bestand. Diese Kügelchen enthalten zugleich Indigblau und die rothe Substanz seiner Meinung nach mit einander verbunden. Wenn man diesen aus Kügelchen bestehenden Rückstand mit Alkohol behandelt, so zersetzt er sich sogleich, der blaue Indigo fällt nieder

*) Die vorgerückte Zeit gestattete der Commission nicht, die verschiedenen in den ihr zugestellten Abhandlungen angegebenen Versuche, wie sie es gewünscht hätte, zu wiederholen.

Digitized by Google

und der Alkohol bleibt durch die Lösung des rothen Harzes dunkelroth gefärbt. Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn man dieselben Kügelchen mit etwas alkalihaltigem oder durch Mineralsäuren angesäuertem Wasser zusammenbringt. (Die Pflanzensäuren erzeugen nicht dieselbe Wirkung.)

Wenn man, statt die frischen Blätter des *Polygonum* mit Aether zu behandeln, sie direct mit lauwarmem Wasser behandelt, so löst sich die grüne Verbindung des Harzes und Indigblaues gleichfalls auf. Schüttelt man alsdann den wässrigen Aufguss mit Aether, so entzieht letzterer dem Wasser die Verbindung des Indigblaues, und beim langsamen Abdampfen des Aethers kann sie wieder fest erhalten werden in Gestalt von Kügelchen mit allen den Charakteren, die weiter oben von ihr angegeben wurden. Daher findet sich das Indigblau in der wässrigen Auflösung, wie bei der Behandlung mit Aether, zugleich mit einer rothen Substanz verbunden. Unter dem Einflusse der Alkalien, der Säuren oder selbst einer raschen Abdampfung nehmen diese beiden Substanzen, welche durch einander maskirt zu werden scheinen, die ihnen eigenthümlichen Charaktere und Farbe wieder an. Es fragt sich nun, ob wir mit dem Verf. daraus schliessen sollen, dass die von ihm beobachteten Kügelchen nothwendig eine Verbindung von rothem Harz und Indigblau sind. Man darf allerdings noch einige Zweifel an der Richtigkeit dieses Schlusses hegen, besonders da von einem nicht regelmässig krystallisirbaren Körper die Rede ist, und wenn man erwägt, dass diese Verbindung nicht durch die directe Vereinigung ihrer Bestandtheile erzeugt werden kann. Es fragt sich daher, ob es nicht möglich sein sollte, dass diese angebliche Verbindung eine einzige Substanz sei, die, wie viele organische Substanzen, unter dem Einflusse gewisser Reagentien sich in zwei andere zersetzen kann, so dass das rothe Harz und das Indigblau nur Modificationen derselben Substanz wären. Diess ist eine Annahme, welche sich leicht durch eine vergleichende Analyse der verschiedenen Producte würde erweisen lassen. Unglücklicher Weise hat der Verf. die Frage nicht von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet. Er hat sich darauf beschränkt, durch eine einzige Analyse das Verhältniss zwischen dem Kohlenstoffe und Stickstoffe des rothen Harzes zu bestimmen, und gesehen, dass in dieser Beziehung dasselbe dem

Digitized by Google

Indigblau nahe kommt. Die Commission glaubt, dass diese einfache Darstellung eine völlige Lösung der Frage nicht geben könne, und sie drückt den Wunsch aus, dass der Concurrent selbst diese Arbeit später wieder vornehme und dadurch seine jetzigen Untersuchungen vervollkommne.

Wir haben vorher gesagt, dass das Indigblau im *Polygonum* bald im blauen, bald im weissen Zustande vorkommt. Diess letztere ist der Fall in jungen Pflanzen und in erbleichten Blättern. Wenn man diese letzteren, wie bei dem von uns angeführten ersten Versuche, mit Aether behandelt, so erhält man eine Auflösung, welche mit der der grünen Blätter identisch scheint, die aber durch einen sehr merkwürdigen Umstand sich davon unterscheidet. Denn die, welche die Blätter in ihrem reifen Zustande lieferten, giebt, indem sie sich unter dem Einflusse der Säuren oder der Alkalien zersetzt, Indigblau, welches sogleich mit blauer Farbe erscheint, mag man nun in der atmosphärischen Luft oder in Kohlensäure oder in jedem andern Gase, das keinen Sauerstoff enthält, die Operation vornehmen. Die Auflösung dagegen, welche aus jungen oder erbleichten Blättern entsteht, giebt nur dann blauen Indigo, wenn sie bei Anwesenheit der Luft oder des Sauerstoffes zersetzt wird. Diese Thatsache scheint auf eine positive Weise das Vorkommen des Indigblaues in zwei verschiedenen Zuständen zu beweisen. Indessen wird man dadurch unwillkührlich auf den Gedanken geleitet, den wir weiter oben aussprachen, dass nämlich die aus Kügelchen bestehende Verbindung, woraus das Indigblau im blauen oder im weissen Zustande entsteht, je nach den Umständen nicht eine wirkliche Verbindung des rothen Harzes mit der blauen Substanz ist, sondern ursprünglich ein Product der Vegetation sein könnte, das sich unter gewissen Einflüssen in blauen oder weissen Indigo umwandeln könnte, je nachdem es selbst mehr oder weniger ausgearbeitet wäre.

Ausziehen des Indigo's.

Das Verfahren, dessen sich der Verf. bedient, giebt einen Indigo von vorzüglicher Schönheit, man muss aber gestehen, dass es langwierig, kostspielig und schwierig auszuführen ist, wodurch die Anwendung dieses Verfahrens im Grossen noch lange verhindert werden wird. Dessenungeachtet und trotz der

Digitized by Google

angeführten Nachtheile glauben wir, dass dieses Verfahren in Anwendung kommen wird und dass es alle Aufmerksamkeit derer verdient, welche sich mit dem Ausziehen des Indigo's beschäftigen:

1) weil man, da es das ganze Jahr hindurch angewandt werden kann, nicht dadurch genöthigt wird, zur Zeit der Lese selbst übereilt mit den Blättern zu Werke zu gehen;

2) weil die gehörig gewaschenen Blätter eine sehr schöne Küpe geben, in der man direct färben und sehr reine Nüancen erhalten kann, was für gewisse Arten der Färberei von grossem Interesse werden könnte, denn nach Vilmorin, dem Sohne, reicht es hin, den Indigo in den gewöhnlichen Küpen durch sein 25faches oder 30faches Gewicht von Blättern zu ersetzen, um eine sehr schöne Küpe zu erhalten.

Es ist zu bedauern, dass dieses Verfahren nicht bei grösseren Massen angewandt wurde, indem der Verf. nur mit 5 Kilogr. auf einmal arbeitete. Alles lässt aber voraussehen, dass es auch im Grossen gelingen wird.

Abhandlung No. 5.

Das Verfahren des Verf. dieser Abhandlung, das wir zu unserem Bedauern nicht haben wiederholen können, scheint uns sehr glücklich ausgesonnen und ist wegen zwei wichtiger Umstände merkwürdig. Der erste ist die Anwendung des Wassers von 30° statt siedenden Wassers, und das Fractioniren des Niederschlages in zwei Theile, so dass von dem Indigblau die meisten organischen Substanzen abgeschieden werden, welche auf seine Reinheit und seinen Werth im Handel Einfluss haben.

Oekonomischer Theil der Frage.

Indem der Verf. zu dem ökonomischen Theile der Frage übergeht, schliesst er aus einer grossen Anzahl von Anbauversuchen, die voriges Jahr von verschiedenen Grundbesitzern im Departement der untern Seine angestellt wurden, dass dieser Anbau rücksichtlich des Pachtpreises der Ländereien und der geringen Menge des Productes, welches das *Polygonum* gebe, nicht vortheilhaft sein könnte.

Hinsichtlich dieses Punctes glauben wir, ohne übrigens die von dem Verf. in den besonderen Fällen, die er anführt, ge-

Digitized by Google

gebenen Data bestreiten zu wollen, dass man an sehr vielen Orten Frankreichs weit vortheilhaftere Productionskosten erhalten könnte *).

Analyse der Polygonumblätter.

Es ist zu verwundern, dass man bei Aufzählung der zahlreichen Producte dieser Analyse keine Oxalsäure und keinen oxalsauren Kalk angegeben findet, die von den anderen beiden Concurrenten aufgeführt werden.

Zustand des Indigblaues in den Polygonumblättern.

Der Verfasser nimmt an, dass sich das Indigblau darin im weissen und löslichen Zustande befinde. Der Grund, den er dafür angiebt, ist, dass, wenn man einen Aufguss von Polygonumblättern macht, die Lösung farblos ist und dass sie beim Zutritte der Luft in den blauen Zustand übergeht, dass aber alsdann blauer Indigo niederfällt und dass er folglich nur in diesem letztern Zustande in der Pflanze vorkommen kann, weil er darin in Wasser unlöslich ist.

Die Commission glaubte, dass dieser Schluss, durch den eine der wichtigsten von den vorgelegten Fragen beantwortet wird, durch zahlreichere Thatsachen und durch schlagendere Versuche, als die vom Verf. angeführten, hätte begründet werden müssen. Es ist leicht einzusehen, dass man, wenn das Indigblau wirklich im wässrigen Aufgusse im weissen Zustande

*) Der Verf. schätzt die Kosten des Anbaues für ein Hektare Land im Mittel auf 1553 Franken. Alle schriftlichen Documente, welche wir besitzen, schlagen diesen Anbau nicht so hoch an.

Payen's Güte verdanken wir eine Bemerkung über diesen Gegenstand. Wir sind es uns selbst schuldig, sie hier wiederzugeben, um als Maassstab der Vergleichung zu dienen.

Anbau im Grossen auf ein Hektare.	Flandern.	Versailles.	Stains.	S.-Denis.	Grenoble.
Pachtgeld, Auflage	120	125	160	190	186
Arbeit, Same, Ernte	155	160	165	161	163
Dünger	125	120	130	120	123
	400	405	455	471	472.

Der Werth der geernteten Producte differirt gewöhnlich zwischen 500 und 800 Franken.

Digitized by Google

enthalten wäre, nicht mit Strenge daraus folgern kann, dass es in diesem Zustande in der Pflanze selbst vorkommt. Es fragt sich, ob es nicht möglich wäre, dass es durch das Maceriren reducirt worden sei, wie der Indigo sich unter dem gemeinschaftlichen Einflusse des Wassers, der Wärme und vieler organischen Substanzen reducirt. Es entsteht daher die Frage, warum, wenn das in den Blättern enthaltene Indigblau in Wasser löslich ist, der ausgepresste Saft der Pflanze keines enthält, warum es in diesem Falle mit dem Pflanzenfasergewebe in Verbindung bleibt, welches der Einfluss des Kalkes und der Säuren auf das Fällen des Indigblaues aus den wässrigen Auflösungen sein kann, da Alles sich auf eine blosse Oxydation reducirt.

Es wäre daher gleichfalls möglich, dass das Indigblau in den Blättern im verbundenen Zustande mit einer Substanz vorkäme, welche es löslich macht und seine Eigenschaften maskirt, wie der Verf. von No. 3 annimmt.

Wir gestehen, dass diese letztere Ansicht, über die wir uns schon ausgesprochen haben, der Commission wahrscheinlicher zu sein schien, ohne dass sie jedoch die Frage als völlig entschieden betrachtet.

Aus dem, was angeführt worden ist, sieht man, dass diese Abhandlung uns mit einer sehr glücklichen Modification beim Verfahren zum Ausziehen des Indigo's aus dem *Polygonum* bekannt gemacht hat. Es ist nur zu bedauern, dass der Verf., indem er die Frage zu ausschliesslich aus dem praktischen Gesichtspuncte und mit Berücksichtigung ihrer Anwendungen betrachtete, nicht glaubte, sie vom theoretischen Gesichtspuncte aus so zu entwickeln, als es erforderlich war. Unser Bedauern darüber scheint um so mehr begründet, als der Verf., was im Allgemeinen sehr selten ist, mit praktischen Kenntnissen von der Färberei die ausgedehntesten chemischen Kenntnisse zu besitzen scheint.

Schliesslich glaubt die Commission, dass die Frage nicht völlig gelöst worden ist, besonders in der Hinsicht, dass die übersandten Mengen von Indigo zu gering sind, um darüber urtheilen zu können, ob die angegebenen Verfahrungsarten bei einer Fabrication im Grossen wirklich Producte liefern können, welche mit den käuflichen Indigosorten zu rivalisiren vermöchten. Sie ist aber der Meinung, dass die vorgenommenen Un-

Digitized by Google

tersuchungen die Auflösung der Fragen sehr befördert haben, dass sie ferner die Producte kennen gelehrt haben, welche das Indigblau in dem *Polygonum* begleiten, und dass sie endlich auf Verfahrungsarten geleitet haben, welche den bis jetzt bekannten vorzuziehen sind. Die Untersuchung, der die Concurrenten sich widmen mussten, hat sie nothwendig darauf geführt, die Mittel anzugeben, wodurch in Zukunft die Nachtheile vermieden werden können, welche bis jetzt ihre Vorgänger aufgehalten haben.

Endlich wurde einer der Concurrenten bei Untersuchung des Zustandes des Indigo's im *Polygonum* auf die Entdeckung eines merkwürdigen Productes und auf ganz neue Ansichten über den Zustand des Indigblaues in den Pflanzen geleitet. Wenn wir einige Zweifel über die Folgerungen erhoben haben, die er aus seinen Versuchen zieht, so wollen wir nicht die Schwierigkeiten des Gegenstandes, die langen und merkwürdigen Arbeiten, welche über den Indigo unternommen worden sind, aus dem Gesicht verlieren und wollen uns Glück dazu wünschen, dass über einen so schwierigen und so vielfach untersuchten Gegenstand noch neue und originelle Ansichten aufgestellt werden konnten.

Endlich schlägt die Commission, indem sie dem von den verschiedenen Concurrenten angewandten Fleisse volle Gerechtigkeit widerfahren lässt, vor, den Preis von 1500 Franken auf folgende Weise zu vertheilen:

an den Verf. von Abhandlung No. 3 1000 Fr.,

an den Verf. von Abhandlung No. 5 400 Fr. und

an den Verf. (der hier übergangenen) Abhandlung No. 4 100 Fr., als Aufmunterung, seine Untersuchungen fortzusetzen.

XX.

Untersuchungen über die Humussubstanzen.

Von

G. J. MULDER.

(Mitgetheilt vom Verf. aus dem *Bull. de Néerlande 1840.*)

Man hat in alten Bäumen, namentlich in den Ulmen, in dem Torfe, in der Dammerde, in dem Russ eine Anzahl von den

braunen oder schwarzen Substanzen aufgefunden, welche man bald mit den Namen *Ulminsäure* und *Ulmin*, bald mit denen der *Huminsäure* und *Humin* belegt hat. Berzelius, welcher diese Substanz in der Dammerde nachgewiesen hat, nannte sie *Geinsäure* und *Gein*.

Nach Braconnot erhält man ähnliche Substanzen, wenn man Holzsägespäne mit Kali schmilzt und die Auflösung durch eine Säure niederschlägt.

Endlich haben Boullay und Malaguti ein sehr einfaches Verfahren angegeben, dieselben zu erhalten, indem man nämlich Zucker mit schwacher Salpetersäure oder Schwefelsäure kocht.

Nach den Untersuchungen dieser Chemiker hat man alle diese Körper für identisch gehalten und nach der Formel $C_{30}H_{30}O_{15}$ zusammengesetzt gefunden.

Seit einiger Zeit hat man Zweifel über die Identität dieser Substanzen erhoben, welche unter verschiedenen Umständen erhalten worden sind: diese Identität gründete sich nicht auf Untersuchungen, sondern nur auf die übereinstimmenden Eigenschaften, welche die Substanzen verschiedenen Ursprunges zeigten.

Im vergangenen Jahre war ich mit Untersuchungen über die Huminsäure und das Humin beschäftigt, welche sich in den torfartigen Substanzen des Harlemer Sees finden *), als ich in den *Comptes rendus* Untersuchungen von Péligot über die Substanz fand, welche nach Braconnot's Angaben erhalten wird, wenn man Holzsägespäne mit Kali schmilzt. Nach Péligot besteht diese Substanz aus $C_{27}H_{26}O_{6}$. Um dieselbe Zeit publicirte Stein in Liebig's *Ann. d. Pharm. Bd. XXX. S. 84* Analysen eines braunen und eines schwarzen Körpers, welche durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den Zucker entstehen und welche nach Stein beide die Zusammensetzung von $C_{24}H_{18}O_{9}$ besitzen. Ich suchte die Resultate, welche ich bei der Untersuchung der Substanzen aus dem Torfe des Harlemer Sees erhalten hatte, mit denen über die künstlichen Stoffe zu vereinigen, und daraus entsprang die Arbeit, deren Ergeb-

---

*) Diese Untersuchungen wurden mitgetheilt in dem *Algemeene Konst- en Letterbode No. 49. 50. 1839.*

Digitized by Google

nisse ich hier vorlege. Nur eine langwierige und schwierige Arbeit führte mich zu Thatsachen, denen ich Vertrauen schenken konnte; indessen bleiben noch einige Puncte aufzuklären, bevor die Geschichte der Humussubstanzen als vollendet betrachtet werden darf.

Das allgemeine Resultat dieser Untersuchungen war, dass während der Einwirkung einer verdünnten Säure, sei es Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure, auf den Zucker, sich vier Humin- oder Ulminsubstanzen bilden können, von denen zwei in Kali löslich und zwei unlöslich sind; dass diese Körper sich unter verschiedenen Umständen bilden können und nicht alle Eigenschaften theilen; dass zwei von den Substanzen, eine unlösliche und eine lösliche, braun und zwei braunschwarz sind, und dass man vier bekannte Namen in der Chemie hat, um sie zu bezeichnen.

Ich nenne daher die braunen Körper *Ulminsäure* und *Ulmin* und die schwarzen *Huminsäure* und *Humin*. Diese Substanzen finden sich im Torfe; aber während die eine Torfsorte Ulminsäure und Ulmin enthält, befindet sich in einer andern Huminsäure und Humin. Das Ulmin und die Ulminsäure, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf Zucker entstehen, sind im reinen und trocknen Zustande aus $C_{40}H_{32}O_{14}$ und $C_{40}H_{28}O_{12}$ zusammengesetzt.

Das Humin und die Huminsäure, aus dem Zucker durch Einwirkung dieser Säuren erhalten, bestehen aus $C_{40}H_{30}O_{15}$ und $C_{40}H_{24}O_{12}$. Die Producte aus dem Torfe unterscheiden sich nur von den auf künstlichem Wege erhaltenen durch die Fähigkeit, Wasser zurückzuhalten. Eins derselben ist mit Ammoniak verbunden; mehrere von ihnen sind mit den künstlich erzeugten polymerisch.

Dasselbe ist der Fall bei den schwarzen und braunen Stoffen, welche man mittelst eines Alkali's aus der Substanz alter Bäume, des Russes, oder aus dem Protein durch Chlorwasserstoffsäure erhält.

Die Substanz aus der Dammerde, bekannt unter dem Namen *Humussäure*, unterscheidet sich noch davon; ich habe sie unter verschiedenen Umständen unter einander und von anderen untersuchten Verbindungen verschieden erhalten.

Ausser den vier Ulmin- und Huminsubstanzen bilden sich

Digitized by Google

durch Einwirkung der Säuren auf den Zucker noch vier andere Substanzen: Ameisensäure, unkrystallisirbarer Zucker, Glucinsäure und eine neue Verbindung, welche ich *Apoglucinsäure* nenne.

Die Analysen der in dieser Abhandlung untersuchten Substanzen wurden mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali angestellt, welches in das hintere Ende der Röhre gebracht worden war. Das chromsaure Bleioxyd giebt zwar während der ganzen Dauer der Analyse einen ununterbrochnen Strom von Sauerstoffgas, jedoch fand ich dabei $\frac{1}{2}$—$1\frac{0}{0}$ Kohlenstoffverlust, wenn die Substanz dicht war, wie es bei der Ulminsäure und deren Salzen gewöhnlich ist.

Die Humin- und Ulminsubstanzen gehören zu den Stoffen, deren letzte Reste nicht anders als in einem Sauerstoffstrome verbrannt werden können, welcher frei hinzutreten kann. Wenn das chromsaure Kali schmilzt, so scheint es, dass es Theilchen einschliesst, zu denen der Sauerstoff keinen Zutritt mehr hat.

Der Sauerstoffstrom wurde bei meinen Versuchen nach vollendeter Analyse nur einige Minuten unterhalten, bis eine Gasblase aus dem Kali in demselben Augenblicke entwich, wo eine andere eintrat. Auf diese Weise wurde der Fehler, auf den H. Rose aufmerksam macht *), nicht grösser als 2—3 Mgr.

Die Huminsubstanzen trocknen ungemein schwer. Hieraus erklärt sich vielleicht eine kleine Abweichung, welche zwischen den Resultaten des Hrn. Stein und den meinigen stattfindet. Der Wasserstoff stimmt bei mir und Stein überein; es ist diess um so bemerkenswerther, da die Analysen von Stein, welche unter den Augen von Hrn. Liebig ausgeführt sind, die ersten Anzeigen gegeben haben, dass in den Ulminsubstanzen 4 At. Wasserstoff mehr sind, als in den Huminsubstanzen, und da sie bewiesen haben, dass die Ulminsubstanzen, welche Boullay und Malaguti untersucht haben, nicht vollständig getrocknet gewesen waren.

Das Resultat, welches Stein mit der Substanz durch Chlorwasserstoffsäure aus dem Zucker erhalten hat, welche bei 140° getrocknet worden war, ist:

---

*) Rose, üb. die Harze, d. Journ. Bd. XVIII. S. 326.

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	64,150	64,461	64,711	64,745	63,400
Wasserstoff	4,590	4,736	4,722	4,790	4,753
Sauerstoff	31,260	30,803	30,567	30,465	31,847.

Die Formel, welche das Mittel dieser Analysen ausdrückt, ist:

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,30	40	64,10
Wasserstoff	4,70	34	4,45
Sauerstoff	31,00	15	31,45

$= C_{40} H_{28} O_{12} + 3$ Aq. Sie unterscheidet sich durch 1 At. Wasser von meinen Versuchen, wenn die Substanz bei 165° getrocknet wird, und durch 3 At. Wasser, wenn sie bei 195° getrocknet worden ist, wo sie wasserfrei erscheint.

I. *Ulmin und Ulminsäure, durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf Zucker erzeugt.*

Wenn man reinen Rohrzucker mit schwacher Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt, bei einer Temperatur, welche nicht die Siedehitze der Flüssigkeit erreicht, so färbt sich diese braun, und bald setzen sich bräunliche Flocken ab, welche sich mehr und mehr vermehren. Diese sind ein Gemenge von zwei Substanzen, von denen die eine in Kali auflöslich ist, Ulminsäure, und die andere nicht, Ulmin *).

Durch Waschen entfernt man vollständig die Säuren, welche zu ihrer Bildung beigetragen haben. Löst man die Substanz in starker Salpetersäure auf, so erhält man weder durch ein Baryt- noch durch ein Silbersalz eine Trübung. Die Säuren, welche zur Erzeugung der Ulminsubstanzen angewandt worden sind, verbinden sich also nicht mit ihnen.

Das Alkali, welches man anwendet, um die Ulminsäure von dem Ulmin zu trennen, lässt einige Spuren bei diesem zurück. Durch Waschen allein kann es davon nicht abgeschieden werden. Man muss das wohlgewaschene Ulmin mit schwa-

---

*) Wenn man Schwefelsäure angewandt hat, welche nicht destillirt war, oder Zucker, welcher Kalk enthielt, so enthält die in Kali unlösliche Substanz schwefelsaures Bleioxyd oder schwefelsauren Kalk, welche 1—1½ p. C. betragen können.

Digitized by Google

cher Chlorwasserstoffsäure behandeln und wiederum waschen. Was jetzt zurückbleibt, ist vollständig unlöslich in Wasser und erscheint als ein Pulver von kastanienbrauner Farbe.

Die in Kali gelöste Substanz kann daraus durch eine Säure niedergeschlagen werden. Die Eigenschaft derselben, Ammoniak mit grosser Hartnäckigkeit zurückzuhalten, giebt dem Kali oder dem Natron den Vorzug vor jenem, um das Ulmin von der Ulminsäure zu trennen. Aus der Kalilauge, welche eine tief blutrothe Farbe besitzt, z. B. durch Schwefelsäure niedergeschlagen, erscheint die Substanz in Gestalt einer bräunlichen Gallerte, welche sich augenblicklich in dem Waschwasser auflöst, wenn es anfängt, rein hindurchzugehen. Die organische Substanz ist vollkommen in Wasser auflöslich, aber unlöslich in schwefelsaurem Kali oder saurem Wasser. Die zuerst abfiltrirte Flüssigkeit ist daher ungefärbt. Wenn man sie lange Zeit auswäscht, selbst bis das Wasser stark durch aufgelöste Ulminsäure gefärbt hindurchgeht, hält sie dennoch gewöhnlich eine wägbare Menge Kali zurück.

Diese beiden Ulminsubstanzen sind absolut dieselben, man mag Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure angewandt haben, um den Zucker zu zersetzen.

Bei einer Temperatur von 130° beraubt man sie des anhängenden Wassers, wenn man einen trocknen Luftstrom darüber fortleitet. Aber ausser dem Wasser hängt eine mehr oder weniger grosse Menge Ameisensäure an, welche sich während des Processes bildet. Erst bei 165° wird alle Ameisensäure ausgetrieben. In den folgenden Versuchen wurden die Substanzen dieser Temperatur unterworfen; die anderen constituirenden Stoffe sind bei 140° getrocknet, und zwar alle im trocknen Luftstrome.

Die Ulminsäure bildet Salze in veränderlichen Verhältnissen. Eine neutrale ammoniakalische Auflösung, durch eine neutrale Metalllösung niedergeschlagen, bringt gewöhnlich ein Doppelsalz des Metalloxyds und des Ammoniaks hervor.

Die Salze der Ulminsäure verlieren das Wasser bei einer niedrigern Temperatur als die freie Säure. Die letztere besteht, bei 195° getrocknet, aus $C_{40}H_{28}O_{12}$, während die Salze schon bei 140° die wasserfreie Säure enthalten. Das Ulmin kann nur

Digitized by Google

unter 140° entwässert werden, ohne sich zu zersetzen. Es besteht dann aus $C_{40}H_{32}O_{12}$.

Durch starkes Trocknen wird die Ulminsäure zum Theil unlöslich in Wasser und Alkalien.

1) Ulmin und Ulminsäure.

Die Substanzen wurden durch Zersetzung des Zuckers bei 80° durch Chlorwasserstoffsäure erhalten. Es wurde 1 Theil Säure auf 40 Th. Wasser und 12 Th. Zucker angewandt.

A. *Rohe Substanz*, bei 165° getrocknet.

0,437 gaben 1,032 $\ddot{C}$ und 0,169 $\dot{H}$.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	65,30	40	65,65
Wasserstoff	4,30	32	4,28
Sauerstoff	30,40	14	30,07.

Dieselbe Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali in das Ende der Röhre gebracht und zerlegt, gab:

0,351 Substanz, 0,815 $\ddot{C}$ und 0,136 $\dot{H}$.

Kohlenstoff	64,20
Wasserstoff	4,30
Sauerstoff	31,50.

Der Unterschied zwischen dem ersten und letzten Resultate kann nur der Schwierigkeit zugeschrieben werden, mit welcher die letzten Theilchen des Kohlenstoffes verbrennen, welche im dem geschmolzenen chromsauren Bleioxyd eingeschlossen sind, da ihnen das Sauerstoffgas nicht zugänglich ist, während sie bei Anwendung von Kupferoxyd leicht dadurch verbrannt werden können.

B. *Ulminsaures Silberoxyd-Ammoniak.*

Die vorige Substanz wurde mit Ammoniak behandelt; die Flüssigkeit wurde abgedampft, bis sie neutral geworden war, dann wieder in Wasser aufgelöst und durch neutrales salpetersaures Silberoxyd gefällt. Man erhielt ein dunkelbraunes Salz, welches gewaschen und bei 140° getrocknet wurde. Mit Kali behandelt, lieferte es Ammoniak.

0,222 gaben 0,030 Silber,
0,588 — 1,214 $\ddot{C}$ und 0,191 $\dot{H}$,
1,364 —

96,5 C. C. M. bei 11,5° T. 757,7 Mm. vor dem Versuche,
115 — — 14° — 757,25 — nach — —

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	57,09	40	57,48
Wasserstoff	3,61	32	3,75
Stickstoff	1,59	1	1,66
Sauerstoff	23,19	12,5	23,49
Silberoxyd	14,52	0,5	13,62.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

$$2(C_{40}H_{28}O_{12}) + N_2H_6, H_2O + AgO.$$

Die rohe Substanz A wurde lange Zeit mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis sich nichts mehr in Ammoniak auflöste. Die Substanz war noch kastanienbraun; sie wurde gewaschen und bei 140° getrocknet.

0,265 Substanz gaben 0,624 $\ddot{C}$ und 0,103 $\dot{H}$.

Kohlenstoff	65,11
Wasserstoff	4,32
Sauerstoff	30,57.

Es ist also noch $C_{40}H_{32}O_{14}$. Die stärkere Säure hat also bei der Siedehitze Alles in Ulmin verwandelt, oder in die in Wasser und Alkalien unlösliche Substanz.

2) *Ulmin und Ulminsäure,*

erhalten durch gelindes Sieden von 100 Th. Zucker mit 300 Th. Wasser und 10 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure.

A. *Rohe Substanz* bei 165°.

0,602 Substanz gaben 1,409 $\ddot{C}$ und 0,244 $\dot{H}$.

Kohlenstoff	64,72
Wasserstoff	4,50
Sauerstoff	30,78.

Es ist diess dasselbe Resultat, welches Hr. Stein bei seinen Versuchen erhielt. Vielleicht war der Stoff noch nicht ganz trocken.

B. *Ulminsaures Ammoniak* bei 140°.

Die vorige Substanz wurde mit Ammoniak behandelt, die Lösung bis zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 140° getrocknet.

I. 0,303 Substanz gaben 0,710 $\ddot{C}$ und 0,138 $\dot{H}$.
II. 0,436 — — 1,024 $\ddot{C}$ und 0,200 $\dot{H}$,
0,876 — — 84,5 C.C.M. 12° T. 754,5 Mm.
vor dem Versuche,

Digitized by Google

112 C.C.M. 9° T. 757,9 Mm. nach dem Versuche.

	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,75	64,93	40	64,23
Wasserstoff	5,06	5,09	36	4,74
Stickstoff	3,97		2	3,72
Sauerstoff	26,22		13	27,31.

Dieses Salz ist also zusammengesetzt aus $C_{40} H_{28} O_{12}$ + $N_2 H_6$, $H_2 O$. Bei 190° verliert die Verbindung Wasser und Ammoniak und zersetzt sich über 195°, indem sie Essigsäure liefert.

2,158 des Salzes, bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet, verloren bei 140° 0,173 oder 8 p.C. Wasser. Es ist diess die Hälfte des Wassers, welches das huminsaure Ammoniak des schwarzen Torfes giebt, und fast genau dieselbe Menge, welche die Huminsäure des braunen Torfes liefert.

C. *Ulminsaures Silberoxyd-Ammoniak* bei 140°.

Das vorige neutrale Ammoniaksalz wurde durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen.

0,348 Substanz gaben 0,044 Silber,
0,691 — — 1,443 $\dot{C}$ und 0,241 $\dot{H}$.
Kaustisches Kali entwickelte Ammoniak.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	57,89	40	57,48
Wasserstoff	3,90	32	3,75
Stickstoff		1	1,66
Sauerstoff		12,5	23,49
Silberoxyd	13,59	0,5	13,62

$= 2(C_{40} H_{28} O_{12}) + N_2 H_6, H_2 O + Ag O$.

D. *Ulminsaures Bleioxyd-Ammoniak* bei 140°.

In dieselbe Auflösung des Ammoniaksalzes, welche das vorige Doppelsalz erzeugte, wurde neutrales essigsaures Bleioxyd eingetröpfelt. Der gebildete Niederschlag wurde gewaschen und getrocknet, hatte jedoch eine von dem vorigen Salze verschiedene Zusammensetzung. Kali entwickelte daraus Ammoniak, doch ist die Menge desselben nicht bestimmt. Man weiss, dass die Bestimmung des Stickstoffes nicht so genau ist, dass man sie als Controle für die anderen Elemente anwenden könnte, wenn seine Menge so sehr gering ist.

Digitized by Google

0,518 Substanz gaben 0,092 Bleioxyd,
0,618 — — 1,230 $\ddot{C}$ und 0,208 $\dot{H}$.

Kohlenstoff	55,03
Wasserstoff	3,74
Stickstoff } Sauerstoff }	23,47
Bleioxyd	17,76.

Es würde unnütz sein, die Zusammensetzung dieses Salzes zu berechnen und die Verschiedenheit von den vorhergehenden und folgenden anzugeben.

E. *Freie Ulminsäure*, bei 195° getrocknet.

Die rohe Substanz A wurde mit kaustischer Kalilauge behandelt, die filtrirte Auflösung durch Schwefelsäure im Ueberschusse niedergeschlagen und der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Von 140—170° entwickelte sich kein Wasser; bei dieser Temperatur zeigte sich jedoch eine neue Menge. Bei 195° erschien keins mehr; über dieser Temperatur wurde Essigsäure gebildet, und zwar immer mehr, je mehr die Temperatur stieg.

0,215 Substanz gaben 0,010 Asche. Das lange fortgesetzte Waschen lässt daher noch eine grosse Quantität des Kali's darin zurück. Eine Digestion der gepulverten Substanz mit schwacher Chlorwasserstoffsäure lieferte sie fast völlig rein, wenigstens ist die zurückbleibende unorganische Substanz nicht mehr wägbar.

0,531 reine Substanz lieferten, bei 195° getrocknet:
1,324 $\ddot{C}$ und 0,202 $\dot{H}$.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	68,95	40	68,98
Wasserstoff	4,23	28	3,94
Sauerstoff	26,82	12	27,08.

Bei 195° hat also die Ulminsäure dieselbe Zusammensezzung wie die in den Salzen enthaltene bei 140°. Die rohe Substanz A, welche bei 140° aus $C_{40} H_{32} O_{14}$ besteht und welche aus Ulmin und freier Ulminsäure gebildet ist, würde also sowohl für das Ulmin als für die Ulminsäure bei 140° die Zusammensetzung $C_{40} H_{32} O_{14}$ geben.

F. *Ulmin* bei 140°.

Die Substanz, welche zurückblieb, als die rohe Substanz

Digitized by Google

A in Ammoniak gelöst wurde, ward mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, um das anhängende Ammoniak zu entfernen, sodann mit Wasser gewaschen und im Marienbade getrocknet.

1,796 bei der gewöhnlichen Temperatur gaben bei 100° 0,142 $\dot{H}$, bei 120° 0,017, bei 140° noch 0,007, im Ganzen also bei 140° 0,166 = 9,2 p. C. Ueber 140° giebt die Substanz saures Wasser, welches Essigsäure enthält. Ich analysirte die bei 140° getrocknete Verbindung.

I.	0,359	gaben	0,846 $\ddot{C}$ und	0,146 $\dot{H}$.
II.	0,420	—	0,997 — —	0,171 —
III.	0,360	—	0,852 — —	0,142 —

	I.	II.	III.	At.	Ber.
Kohlenstoff	65,27	65,64	65,44	40	65,65
Wasserstoff	4,52	4,50	4,38	32	4,28
Sauerstoff	30,21	29,86	30,18	14	30,07.

Es ist diess dieselbe Zusammensetzung, welche die rohe Substanz zeigt. Die Berechnung, welche ich annehme, um die Zusammensetzung der Ulminsäure darzustellen, gründet sich auf die Zusammensetzung des ulminsauren Ammoniaks und des Silberoxyd-Ammoniaks; die des Ulmins kann nicht festgesetzt werden, da es keine Verbindungen liefert, aus denen das Atomgewicht bestimmt werden kann. Das Atomgewicht des Ulmins kann daher ein Multiplum oder Submultiplum des hier angenommenen sein.

Es war interessant, mit noch mehr Sorgfalt das Atomgewicht der Säuren zu untersuchen. Ich löste deshalb Ulminsäure, durch Schwefelsäure aus Zucker erhalten, in reinem Kali auf, neutralisirte die Lösung durch Essigsäure, theilte sie in drei Partien und schlug sie durch schwefelsaures Kupferoxyd, neutrales essigsaures Bleioxyd und Chlorbaryum nieder. Die beiden ersten Niederschläge lassen sich mischen, ohne ein gefärbtes Waschwasser zu liefern. Das Barytsalz giebt vom Anfange an eine braune Flüssigkeit; es wurde daher ausgepresst und, wie die anderen, bei 140° getrocknet.

Nach der Formel $C_{40}H_{28}O_{12}$ ist das Atomgewicht der Ulminsäure = 4432,19.

Ulminsaurer Baryt. 0,488 gaben 0,101 schwefelsaure Baryterde oder 0,0663 Baryt.

Baryt	13,59
Ulminsäure	86,41.

Atomgew. der Säure darnach = 6,086.

Ulminsaures Bleioxyd. 0,777 gaben 0,241 Bleioxyd.

Bleioxyd	31,02
Ulminsäure	68,98.

Atomgew. der Säure darnach = 3102.

Ulminsaures Kupferoxyd. 0,510 gaben 0,052 Oxyd.

Kupferoxyd	10,20
Ulminsäure	89,80.

Atomgew. der Säure darnach = 4335.

Dieselbe Auflösung des neutralen ulminsauren Kali's giebt also mit neutralen Salzen verschiedene Verbindungen. Das ulminsaure Kupferoxyd ist das einzige neutrale Salz, welches daraus entstand. Das Barytsalz enthält 2 At. Basis und 3 At. Säure, das Bleisalz 4 At. Basis und 3 At. Säure.

Eine andre neutrale Auflösung eines *ulminsauren Kali's* wurde bis zur Trockne abgedampft und bei 140° getrocknet; 0,323 des Salzes gaben 0,074 schwefelsaures Kali.

Kali	12,31
Ulminsäure	87,69.

Atomgew. der Säure daraus = 4187.

Das Salz besteht also aus 1 At. Ulminsäure und 1 At. Kali.

Das hier gefundene Atomgew. ist dem von Malaguti aufgefundenen ziemlich nahe, d. h. = 4062,84 zu 4146,7. Es scheint indessen, dass Malaguti die Formel $C_{30}H_{30}O_{15}$ aus einer nicht völlig trocknen Substanz abgeleitet hat.

Gewöhnlich findet man das Atomgew. der Ulminsäure ein wenig niedriger als es sein müsste, wenn man Kali zur Sättigung angewendet hat. Die Farbe der Lösung macht es unmöglich, den neutralen Zustand des Salzes zu entdecken, und da die Farbe in's Braunrothe sich zieht, so fügt man ohne Zweifel meist etwas Kali zu viel hinzu. Die Ammoniaksalze, welche oben untersucht worden sind, gaben das Atomgewicht viel genauer, da der Ueberschuss des Ammoniaks bei dem Abdampfen entweicht.

II. Humin und Huminsäure, durch die Wirkung der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Zucker erzeugt.

Es ist ziemlich schwierig, vermittelst einer verdünnten Säure

Digitized by Google

aus Zucker Humin und reine Huminsäure zu erhalten. Gewöhnlich erhält man selbst bei langem und starkem Sieden Substanzen, die zwar schwärzer als Ulmin und Ulminsäure, aber sehr selten von dieser frei sind. Je nachdem die Luft ungehinderten Zutritt hat, verlieren die braunen Substanzen Wasserstoff und ersetzen ihn durch Sauerstoff, so dass $C_{40}H_{32}O_{14}$ sich in $C_{40}H_{30}O_{15}$ umwandelt. Diese Umwandlung erfolgt besonders durch eine stärkere Säure, wie wir es in der Folge sehen werden.

Die allgemeinen Bemerkungen, welche ich über die Verfahrungsarten zur Darstellung der ulminsauren Salze, der Ulminsäure und des Ulmins im ganz reinen Zustande gemacht habe, lassen sich übrigens auch auf die Huminsubstanzen anwenden.

1) *Ulmin und Huminsäure.*

8 Th. Zucker wurden mit 2 Th. starker Chlorwasserstoffsäure und 20 Th. Wasser ziemlich stark gekocht. Die Substanz wurde gewaschen und bei 165° getrocknet.

A. *Rohe Substanz* bei 165°.

0,514 Substanz gaben 1,215 CO_2 und 0,205 Wasser,
0,461 — — — — — 0,180 —

	I.	II.
Kohlenstoff	65,36	
Wasserstoff	4,43	4,33
Sauerstoff	30,21.	

Auch diese Substanz kommt der Formel $C_{40}H_{32}O_{14}$ nahe.

B. *Ulminsaures Ammoniak* bei 140°.

Die rohe Substanz wurde mit Ammoniak behandelt. Es bildete sich eine fast ganz schwarze Auflösung. Sie wurde zur Trockne abgedampft und der Rückstand bei 130° getrocknet. Aetzkali entwickelte daraus Ammoniak.

0,419 Substanz gaben 0,984 CO_2 und 0,171 Wasser.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,94	40	64,58
Wasserstoff	4,53	32	4,22
Stickstoff		2	3,74
Sauerstoff		13	27,46.

Die Farbe der ammoniakalischen Lösung, so wie der Was-

serstoffgehalt des Salzes, zeigten eine von der Ulminsäure verschiedene organische Substanz an. Die Zusammensetzung dieses huminsauren Ammoniaks ist daher $C_{20} H_{24} O_{12} + N_2 H_6, H_2 O$. Die Huminsäure enthält daher Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bilden, während die Ulminsäure 4 At. Wasserstoff mehr enthält.

C. *Huminsaures Silberoxyd* bei 100°.

Das vorige Salz wurde nach dem Auflösen in Wasser durch neutrales salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Niederschlag gewaschen und bei 100° getrocknet. Er enthält bei dieser Temperatur noch 3 At. Wasser.

0,223 Substanz gaben 0,048 Silber,
0,743 — — 1,318 CO_2 und 0,216 Wasser.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	49,05	40	49,36
Wasserstoff	3,23	30	3,02
Sauerstoff	24,58	15	24,21
Silberoxyd	23,14	1	23,41.

0,322 dieses Salzes bei 100° verloren bei 140° 0,022 Wasser oder 3 Atome.

Das Silbersalz allein, obwohl es aus einer ammoniakalischen Lösung gefällt worden war, enthielt kein Ammoniak, welches ich bei allen meinen Versuchen erhalten konnte. Vielleicht war das Trocknen des huminsauren Ammoniaks bei 140°, welches nachher wieder in Wasser aufgelöst und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde, die Ursache davon.

D. *In Ammoniak unlösliche Substanz* bei 160°.

Was im Ammoniak unlöslich zurückblieb, machte den grössten Theil der rohen Substanz aus. Sie hatte eine dunkelbraune Farbe. Sie wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, gewaschen und bei 160° getrocknet. Von 140—160° entwickelte sich etwas durch Essigsäure angesäuertes Wasser. Dieses Product konnte daher nicht als ein reiner Körper betrachtet werden. Ich gebe aber die Resultate der Analyse, um zu beweisen, dass, wenn man das Ulmin oder das Humin bei einer Temperatur etwas über 140° trocknet, sich noch vorzugsweise Wasser entwickelt.

0,439 Substanz gaben 1,059 CO_2 und 0,174 Wasser.

Digitized by Google

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	66,71	40	66,46
Wasserstoff	4,40	31	4,20
Sauerstoff	28,89	13,5	29,34,

oder $C_{40}H_{28}O_{12} + 1\frac{1}{2}$ Wasser.

Aus diesen Resultaten erhellt, dass das Sieden und die stärkere Säure nicht im Stande waren, Ulmin in Humin umzuwandeln, dass aber die Ulminsäure, welche sich im Anfange der Operation bildete, sich in Huminsäure umgewandelt hat.

2) *Humin und Ulminsäure.*

Sie wurden durch Kochen von 100 Th. Zucker mit 200 Th. Wasser und 20 Th. Schwefelsäure erhalten. Die rohe Substanz wurde nach gehörigem Waschen mit Kalilauge behandelt; die Auflösung gab nach dem Filtriren und Fällen durch Schwefelsäure eine braune schwärzliche Gallerte, welche gewaschen und bei 140° getrocknet wurde.

A. *In Kali lösliche Substanz.*

0,404 Substanz gaben 0,004 Asche.

I. 0,556 Substanz oder 0,550 reine Substanz gaben
1,258 CO_2 und 0,228 Wasser.

II. 0,358 Substanz oder 0,354 reine Substanz gaben
0,816 CO_2 und 0,139 Wasser.

III. 0,423 Substanz oder 0,419 reine Substanz gaben
0,970 CO_2 und 0,166 Wasser.

	I. *)	II.	III.	At.	Ber.
Kohlenstoff	63,25	63,80	64,01	40	64,14
Wasserstoff	4,61	4,38	4,40	34	4,45
Sauerstoff	32,14	31,82	31,59	15	31,41.

Die angegebene Formel, welche die Resultate am besten ausdrückt, zeigt ein Gemenge aus einigen Substanzen an.

B. *In Ammoniak lösliche Substanz* bei 140°.

Das Ammoniak, womit ich die letztere Substanz behandelte, löste sie nicht ganz auf. Sie liess eine röthliche Gallerte zurück, welche darin unlöslich war. Die braune Lösung wurde abgedampft und bei 140° getrocknet.

---

*) Die Substanz I. war wahrscheinlich nicht gehörig trocken.

Digitized by Google

0,408 Substanz gaben 0,945 CO_2 und 0,173 Wasser. Sie gab bei der Behandlung mit Kali Ammoniak.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,04	40	64,23
Wasserstoff	4,71	36	4,74
Stickstoff		2	3,72
Sauerstoff		13	27,31.

Es ist daher auch ein ulminsaures Ammoniak.

C. *Röthliche, in Kali lösliche, in Ammoniak unlösliche gallertartige Substanz* bei 140°.

0,339 Substanz gaben 0,805 CO_2 und 0,130 Wasser.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	65,66	40	65,65
Wasserstoff	4,26	32	4,28
Sauerstoff	30,08	14	30,07.

Die letztere Substanz ist daher auf dieselbe Weise zusammengesetzt wie die aus dem Ulmin oder der Ulminsäure entstehende.

Vergleicht man die Resultate der durch Ammoniak abgeschiedenen Producte mit der Zusammensetzung der gemischten Substanz $C_{40}H_{34}O_{15}$, so folgt, dass die in Kali aufgelöste Substanz bei 140° mehr Wasser zurückhielt als die Ulminsäure, wenn sie rein und mit Sorgfalt bereitet ist, d. h. bei Digestionswärme und durch eine sehr verdünnte Säure (s. oben). In allen Fällen bildete sich auch Ulminsäure. Dasselbe Resultat erhielt Stein.

D. *Humin.*

Was sich von der rohen Substanz in dem Kali nicht aufgelöst hatte, war nach gehörigem Waschen völlig schwarz. Diese Substanz gab nach dem Trocknen bei 140° auf 0,360 Substanz 0,842 CO_2 und 0,140 Wasser.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,67	40	64,44
Wasserstoff	4,32	30	3,94
Sauerstoff	31,01	15	31,62.

Diess ist die einzige in einem Alkali unlösliche Substanz, in der Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse sich befinden, worin sie Wasser bilden, welche ich bei meiner ganzen Arbeit bei Behandlung des Zuckers mit einer verdünnten Säure erhalten konnte. Auch übersteigt die Wasserstoffmenge die in

Digitized by Google

der Formel angegebene um mehr, als ich es gewöhnlich bei meinen Versuchen fand.

Es scheint mir daher ziemlich erwiesen zu sein, dass man vier Körper unterscheiden muss, welche aus der Wirkung der Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf Zucker entstehen, nämlich zwei braune Körper, von denen der eine $C_{40}H_{32}O_{14}$ unlöslich, der andere $C_{40}H_{28}O_{12}$ löslich ist, und zwei schwarze Körper, von denen der eine $C_{40}H_{30}O_{15}$ unlöslich, der andere $C_{40}H_{24}O_{12}$ löslich ist; dass ferner die braunen Körper durch eine verdünnte Säure und bei der Digestionswärme erhalten werden, die schwarzen dagegen sehr schwierig sich bereiten lassen; dass man endlich gewöhnlich ein Gemenge entweder von Ulmin mit Huminsäure, oder von Ulminsäure mit Humin beim Kochen der Substanzen mit der Säure erhält. Wir werden weiter unten sehen, dass es ein zuverlässiges Mittel giebt, Ulmin und Ulminsäure, beide künstlich erzeugt, in Humin und Huminsäure umzuwandeln.

III. Wirkung einer Säure auf Zucker und die daraus entstehenden Producte.

Bei der Behandlung des Zuckers mit einer verdünnten Säure in einem flachen Gefäss, so dass die Luft freien Zutritt zur Flüssigkeit hat, färbt sich dieselbe eher und giebt einen reichlichern Absatz, als wenn man sich eines Ballons, oder einer Retorte, oder irgend eines andern Gefässes bedient, worin sich die Luft nicht erneuern kann. Durch Kochen zeigen sich die Ulmin- und Huminsubstanzen eher als durch Digeriren (selbst bei Anwendung einer stärkern Säure), vorzüglich die schwarze, an Sauerstoff reichere Substanz. Die schwarze Substanz zeigt sich immer auf der Oberfläche, während die braune Substanz in der ganzen Masse entsteht.

Während der in einer Retorte vorgenommenen Operation destillirt, sobald die Ulmin- oder Huminsubstanzen sich in der Flüssigkeit zeigen, eine angesäuerte Flüssigkeit über, welche nach dem Sättigen mit Baryt, dem Kochen und Filtriren das salpetersaure Silberoxyd beim Sieden schwärzt und daraus metallisches Silber abscheidet. Man erhält auf diese Weise eine grosse Menge Ameisensäure, wie Malaguti angegeben hat. Ein Theil dieser Säure hängt jedoch den neu gebildeten Ulmin-

Digitized by Google

und Huminproducten so fest an, dass verdünnte Alkalien sie nicht davon abscheiden können.

Es fragt sich, ob die atmosphärische Luft einen unvermeidlichen Einfluss auf die Bildung der Humin- oder Ulminsubstanzen hat.

Um diese Frage beantworten zu können, behandelte ich Zucker mit verdünnter Schwefelsäure im luftleeren Raume. Das Gemenge bestand aus 100 Th. Zucker, 300 Th. Wasser und 20 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure. Ich bediente mich dabei eines Destillirapparates. Das über der Lampe gehörig unterhaltene Sieden wurde fortgesetzt, bis das Wasser verdampft war und ein dicker Sirup zurückblieb, welcher sich aufblähte und die ganze Retorte anfüllte. Die Flüssigkeit blieb klar und farblos. Es bildete sich keine Humin- und Ulminsubstanz. Sobald das Wasser sich in Dampf verwandelt hatte und nur ein dicker Sirup zurückblieb, mit Schwefelsäure gemengt, färbte sich dieses Gemenge rothbraun, ohne jedoch die geringsten Spuren von Humin- oder Ulminsubstanz zu geben. Während der ganzen Operation entwickelte sich kein Gas. Der Apparat war völlig luftleer geblieben.

Aus diesem Versuche erhellte, dass sich im luftleeren Raume weder Humin- noch Ulminsubstanz in der Flüssigkeit bildet.

Ich wiederholte denselben Versuch bei der stärksten Hitze, welche man unter diesen Umständen erhalten kann, so dass die Masse heftig in der Retorte aufstieg. Das Wasser ging über und das Gemenge von Zucker und Schwefelsäure mit Wasser hatte eine Sirupsconsistenz angenommen, ohne die geringsten Spuren von Humin- oder Ulminsubstanz zu zeigen. Es war hell und durchsichtig, aber rothbraun gefärbt. An den Wänden der Retorte über der Oberfläche des Sirups hatten sich einige Theilchen des Gemenges, welche schwarz wurden, durch das Aufblähen der Masse angelegt. Die sehr concentrirte Säure hatte den Zucker, welcher sich an den Wänden der Retorte ausgebreitet hatte, angegriffen.

Der helle und durchsichtige Sirup, welcher nichts von dieser Substanz enthielt, wurde bei Seite gesetzt. Von der innern Fläche der Retorte wurden 0,524 einer schwarzen Substanz

Digitized by Google

abgelöst. Bei dem Versuche wurden 100 Gr. Zucker, mit 300 Gr. Wasser und 20 Gr. Schwefelsäure gemengt, angewandt.

Die schwarze Substanz war nach dem Waschen durchaus nicht in den Alkalien löslich und gab darin nicht einmal Spuren von schwarzer Farbe. Jedoch war es Humin oder wenigstens eine Substanz, welche fast dieselbe Zusammensetzung wie dieses besitzt.

0,488 Substanz gaben bei 150° 1,124 CO_2 und 0,188 Wasser.

Kohlenstoff	63,70
Wasserstoff	4,28
Sauerstoff	32,05.

Es folgt daher auch daraus, dass während der Wirkung einer verdünnten Säure auf Zucker im luftleeren Raume sich weder Ulmin- noch Huminsubstanz bildet, dass aber eine starke Säure einen geringen Theil einer schwarzen Substanz erzeugt, welche der Zusammensetzung des Humins nahe kommt, wenn die Säure im luftleeren Raume auf Zucker reagirt.

Es bleiben noch zwei Umstände zu erwägen übrig. Im luftleeren Raume erreicht die Temperatur des siedenden Gemenges den Grad nicht, welchen sie unter dem Luftdrucke erreicht. Der Temperaturunterschied kann die Bildung der Ulmin- oder Huminsubstanzen im luftleeren Raume hindern. Andrerseits könnte eine längere Behandlung, welche bei den beiden angegebenen Versuchen nicht angewandt wurde, dieselben vielleicht eben so gut im luftleeren Raume wie in der Luft erzeugen.

Hinsichtlich des ersten Umstandes bemerke ich, dass ein Gemenge von 100 Th. Zucker, 300 Th. Wasser und 20 Th. Schwefelsäure schon in der Luft einen Absatz von Ulminsubstanzen bei 80° in einer halben Stunde giebt, während ein Gemenge von gleichen Theilen Zucker, Säure und Wasser sie bei 70° sogleich erzeugt. Der dicke Sirup befand sich daher im luftleeren Raume unter Umständen, welche sie erzeugen konnten und doch nicht erzeugt haben. Jedoch ist zuweilen ein Unterschied zu bemerken. Der einige Zeit im luftleeren Raume mit einer Säure gekochte Zucker erfordert eine stärkere Säure und eine höhere Temperatur, um diese Huminsubstanzen zu erzeugen. Der Versuch ist daher nicht ganz vergleichbar.

Um die zweite Frage zu beantworten, kochte ich 50 Gr. Zucker, 150 Gr. Wasser und 20 Gr. Schwefelsäure in einer mit einem Recipienten versehenen Retorte. Als der Apparat ganz luftleer gemacht worden war, brachte ich den Recipienten, welcher an den Hals der Retorte befestigt war, unter einem Winkel von 45° an. Das Sieden wurde begonnen und die sich bildenden Dämpfe verdichtet, so dass das Wasser beständig in die Retorte zurückfiel. Das Sieden wurde über der Lampe so stark als möglich unterhalten. Die Temperatur war stets von 74—76°.

Nach vierstündigem Sieden war die Flüssigkeit noch völlig farblos. Nach dieser Zeit färbte sie sich etwas, es wurde aber kein Absatz bemerkt. Nach einem Sieden von 15½ Stunden war die Farbe des Gemenges fahlgelb. Es hatte sich eine geringe Menge eines fahlgelben Pulvers abgesetzt, sie betrug aber nur 0,009.

Derselbe Versuch wurde bei Luftzutritt wiederholt, wobei sich die Flüssigkeit bei 72° nach 10 Minuten citronengelb färbte, während nach einer Reaction von einer halben Stunde die ersten Spuren von Ulmin und Ulminsäure bemerkt wurden, welche immer mehr zunahmen. Ich schliesse daraus, dass der Sauerstoff der Luft, welcher zur Bildung der Huminsäure und des Humins unerlässlich ist, in der That die Bildung der Ulminsubstanzen befördert.

Indessen bilden sich diese Körper ohne Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft bei einer höhern Temperatur.

Nimmt man den Versuch mit dem letztern Gemenge in einer Atmosphäre von Stickstoff vor, so färbt sich die Flüssigkeit bald, je nach dem Maasse, dass die Temperatur steigt. Unter dem Siedepuncte setzen sich schon Flocken von Ulminsubstanzen ab. Obgleich aber das Sieden einige Stunden fortgesetzt wurde (indem das Wasser unaufhörlich in die Masse zurückfiel), so konnte ich doch weder Huminsäure noch Humin erzeugen. Die Masse hatte eine dunkelbraune Farbe und bestand aus $C_{40}H_{28}O_{12}$ und $C_{40}H_{32}O_{14}$, während dieselbe Substanz beim Sieden in der Luft sich in $C_{40}H_{30}O_{15}$ und $C_{40}H_{24}O_{12}$ umwandelte, wobei sie schwarz wurde.

Die Mitwirkung des Sauerstoffes ist daher unerlässlich zur

Digitized by Google

Erzeugung der Huminsubstanzen durch eine auf den Zucker reagirende verdünnte Säure.

Die in einer Atmosphäre von Stickstoff während der Wirkung der Schwefelsäure auf Zucker destillirte Flüssigkeit enthält Ameisensäure. Diess ist daher ein wirkliches Zersetzungsproduct des Zuckers durch die Säure. Derselbe Versuch, in einer Atmosphäre von Wasserstoff wiederholt, gab auch Ulmin, Ulminsäure und Ameisensäure. Die Ameisensäure entwickelt sich, sobald sich die Ulminsubstanzen zu bilden anfangen, und sie destillirt über, je nach dem Maasse, dass die Operation fortdauert. Ein anderer Theil der Ameisensäure hängt sich an die Ulminsubstanzen selbst an. Die Ameisensäure ist daher ein wirkliches Product von der Wirkung einer Säure auf Zucker ohne die Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft. Ich destillirte auf diese Weise in Wasserstoff selbst eine grosse Menge von Ameisensäure über.

Die zuckerige Substanz, welche im luftleeren Raume mit Schwefelsäure kochte, besitzt eine ganz andere Beschaffenheit als die, welche man erhält, wenn man diese Operation bei Luftzutritt vornimmt. Die erstere enthält keinen rothbraunen sauren Körper, welchen ich weiter unten beschreiben will und der sich in dem beim Luftzutritte mit einer Säure behandelten Zucker befindet.

Eine allgemeine Bemerkung geht aus den beobachteten Thatsachen hervor. Die Pflanzenfaser und mehrere andere Substanzen verwandeln sich beim Faulen in einen braunen Körper, welcher sich immer dunkler färbt. Diess ist die Umwandlung des Ulmins und der Ulminsäure in Humin und Huminsäure. Die Wirkung einer Säure auf Zucker scheint also in dieser Beziehung einerlei zu sein mit den Umwandlungen, welche mehrere Körper bei der Fäulniss erleiden.

Der braune Körper, welchen man in der Dammerde findet, wandelt sich in eine schwarze Substanz um, wenn man ihn der Feuchtigkeit und dem Zutritte der Luft aussetzt. Die im Herbste abfallenden Blätter werden braun und wandeln sich immer mehr in eine schwarze Substanz um. Der Zutritt der Luft tauscht H_2 gegen O um, es bildet sich $C_{40}H_{32}O_{14}$ unter dem Einflusse von O_2, $C_{40}H_{30}O_{15} + \dot{H}$. Der braune Torf, wel-

cher sich in dicken Lagern über dem Erdboden vorfindet, behält seine Farbe, während sein mit der Dammerde gemengtes Pulver bald schwarz wird. Der Schlamm, welchen man vom Boden unserer Seen sammelt, giebt sogleich einen schwarzen Torf. Die im Wasser aufgelöste Luft hat seit langer Zeit das Ulmin in Humin und die Ulminsäure in Huminsäure umgewandelt.

Endlich wendet man die Erde um, man macht Löcher, in die man Bäume pflanzen will, und setzt die Bestandtheile des Bodens lange der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft aus.

Alle diese hinlänglich bekannten Thatsachen zeigen eine Absorption von Sauerstoff an, die den weiter oben mitgetheilten Versuchen zufolge mit der Bildung des Ulmins und der Ulminsäure vermittelst des Zuckers und einer verdünnten Säure zusammenfallen, so wie mit der Umwandlung dieser Substanzen in Humin und Huminsäure vermittelst des Sauerstoffes der Luft (s. weiter unten).

Die relativen Mengen von Ulmin und Ulminsäure, welche sich bei der Einwirkung einer Säure auf Zucker bilden, sind veränderlich, eben so wie die des Humins und der Huminsäure, welche sich unter anderen Umständen bilden. Bei der Temperatur von 80° und durch eine verdünnte Säure bildet sich nicht die geringste Menge von Huminsäure oder Humin; es bildet sich aber eben sowohl Ulmin wie Ulminsäure, während diese beiden Körper, sobald sie sich gebildet haben, sich bei Luftzutritt durch eine stärkere Säure und durch Sieden in Huminsäure und Humin umwandeln.

Wir sahen weiter oben, dass das Ulmin und das Humin sich von der Ulminsäure und der Huminsäure, die sich beide mit Basen verbinden, durch ein verschiedenes Vermögen, Wasser zurückzuhalten, unterscheiden. Dieser Unterschied zeigt sich besonders bei der Behandlung der rohen Substanz mit Alkalien.

Beim Waschen der rohen Substanz löst sie sich in dem Wasser auf, sobald das Waschwasser anfängt, rein durch das Filter zu gehen. Es löst sich aber nur sehr wenig von der Substanz selbst bei einem langen Waschen auf. Was unlöslich ist, wird zum Theil in dem Wasser löslich, wenn man die gewaschene Substanz mit einem Alkali behandelt und die Auflösung fällt. Die Gallerte geht durch das Filter, wenn die überschüs-

Digitized by Google

sige Säure durchgegangen ist und das Waschwasser reines Wasser wird. Alsdann färbt die Substanz das Wasser dunkler und löst sich leichter auf.

Was in dem schwächern Alkali unlöslich geblieben ist, löst sich noch zum Theil in einem concentrirteren Alkali auf.

Auf diese Weise verwandelt man in der That Humin in Huminsäure und Ulmin in Ulminsäure.

Diese Eigenschaft ist besonders bei dem Torfe merkwürdig, sowohl bei dem schwarzen als bei dem rothbraunen. Behandelt man das Pulver mit Wasser, so löst sich keine Huminsäure oder Ulminsäure auf. Anfangs färbt sich das Wasser kaum durch ein wenig darin zurückgehaltene Quellsatzsäure, bald aber geht es farblos durch.

Bei der Behandlung dieses gehörig gewaschenen Pulvers mit kohlensaurem Natron erhält man eine stark gefärbte Lösung, aus der man durch eine verdünnte Säure eine Gallerte fällen kann. Diese Gallerte löst sich nach dem Sammeln auf einem Filter und dem Waschen in dem Waschwasser auf, sobald das Wasser rein durchgeht. Sie löst sich darin ganz auf.

Wenn man den in kohlensauren Alkalien unlöslichen Torf mit Aetzkali behandelt, so löst sich eine neue Menge derselben Substanz wie die vorige auf. Bei der wiederholten Behandlung mit einem stärkern Alkali löst sich immer dieselbe Menge von Huminsäure oder Ulminsäure auf.

Es folgt daraus, dass das Alkali das Ulmin wirklich in Ulminsäure umwandelt *).

Mag man jedoch Torf oder das Product der Einwirkung einer Säure auf Zucker anwenden, so bleibt immer ein Theil unlöslich. Der unlösliche Theil des Torfes ist ein Gemenge von mehreren Substanzen, welche bei der Elementaranalyse kein gutes Resultat geben könnten. Was aber von der schwarzen oder braunen rohen Substanz des Zuckers unlöslich bleibt, hat noch die Zusammensetzung der rohen Substanz selbst, wenn dieselbe durch eine gehörig geleitete Operation erhalten wurde.

---

*) Diese Umwandlung wurde einzig und allein der Zersetzun der unlöslichen huminsauren Salze in huminsaures Natron oder huminsaures Kali zugeschrieben. Das Beispiel von der reinen Substanz des Zuckers steht damit in Widerspruch.

Digitized by Google

Eine stärkere Säure besitzt das Vermögen, die Huminsäure in Humin umzuwandeln. Diess ist daher eine Wirkung, die der, welche die Alkalien äussern, entgegengesetzt ist.

Ich kenne die Umstände nicht, welche bei der Behandlung des Zuckers mit den Säuren Ulmin und Ulminsäure erzeugen. Im Allgemeinen aber habe ich die Bemerkung gemacht, dass der in den Alkalien unlösliche Theil bei der rohen Ulminsubstanz geringer ist, als der der rohen Huminsubstanz. Die letztere besteht oft ganz daraus.

Die Menge der rohen Substanz, mag sie nun Ulmin oder Humin, oder aus beiden gemengt sein, welche man durch eine Säure aus Rohrzucker erhält, ist weit geringer als die, welche die Theorie angiebt und die bis jetzt angenommen wird. Ich will hier einige Versuche anführen, welche ich hinsichtlich dieses Gegenstandes angestellt habe.

1) Ich kochte 100 Gr. Zucker in einem in ein Sandbad gebrachten Recipienten mit 300 Gr. Wasser und 10 Gr. gewöhnlicher Schwefelsäure.

2) In dasselbe Bad brachte ich einen andren Recipienten von derselben Gestalt und mit einem eben so langen Hals, welcher 100 Gr. Zucker, 300 Gr. Wasser und 20 Gr. Säure enthielt.

3) Einen dritten mit denselben Mengen, aber mit 30 Gr. Säure angefüllten.

4) Endlich einen vierten mit demselben Gemenge, aber mit 40 Gr. Säure.

Diese vier Gemenge wurden vier Stunden gekocht und die Humin- und Ulminsubstanzen auf Filtern gesammelt. Sie wurden gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Mengen derselben waren folgende:

I.	II.	III.	IV.
2,65	7,38	7,29	8,26.

Das Sieden wurde unter Erneuerung des verdampfenden Wassers 4 Stunden lang fortgesetzt und von Neuem die Substanzen gesammelt und bei 100° getrocknet.

I.	II.	III.	IV.
1,57	2,54	1,68	1,33.

Alsdann wurden zu jeder Menge 10 Gr. gewöhnliche Schwefelsäure zugesetzt und das Wasser erneuert. Nach vier-

Digitized by Google

stündigem Sieden wurden die Substanzen gesammelt und bei 100° getrocknet.

I.	II.	III.	IV.
6,06	2,23	1,94	1,82.

Das Wasser wurde nochmals erneuert, das Sieden des Gemenges noch 8 Stunden fortgesetzt und bei 100° getrocknete Substanz erhalten:

I.	II.	III.	IV.
0,84	0,74	0,84	1,27.

Alsdann wurden zu jeder Portion 10 Gr. Schwefelsäure zugesetzt und das Wasser erneuert. Das Sieden wurde 16 Stunden fortgesetzt und bei 100° getrocknete Substanz erhalten:

I.	II.	III.	IV.
0,97	1,89	3,45	3,16.

Sodann wurde dieselbe Flüssigkeit mit der ursprünglichen Menge Wasser 16 Stunden gekocht und bei 100° getrocknete Substanz erhalten:

I.	II.	III.	IV.
0,95	1,53	0,98	1,60.

Endlich wurde das Sieden noch 40 Stunden wiederholt und bei 100° getrocknete Substanz erhalten:

I.	II.	III.	IV.
1,00	1,04	1,33	0,67.

Nach dieser Behandlung gaben die Flüssigkeiten bei einem neuen Sieden kaum wägbare Mengen. Die Mengen einer zweiundneunzigstündigen Wirkung waren unter den angeführten Umständen zusammengenommen folgende:

I.	II.	III.	IV.
2,65	7,38	7,29	8,26
1,57	2,54	1,68	1,33
6,06	2,23	1,94	1,82
0,84	0,74	0,84	1,27
0,97	1,89	3,45	3,16
0,95	1,53	0,98	1,60
1,00	1,04	1,33	0,67
14,04	17,35	17,51	18,11.

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Nicht die stärkste Säure erzeugt die grösste Menge von Humin- und Ulminsubstanzen, sondern das längste Sieden. Eine

Digitized by Google

verdünntere Säure erzeugt in einer bestimmten Zeit fast dieselbe Menge, wie eine vier- bis drei- bis zweimal stärkere.

Im Anfange erzeugt die concentrirteste Säure die grösste Menge von Humin- und Ulminsubstanz. Aber auf 100 Theile Zucker und 300 Theile Wasser erzeugen 20 bis 30 bis 40 Theile Schwefelsäure im Anfange fast dieselben Mengen in demselben Zeitraum und ungefähr das Dreifache der durch 10 Theile Säure erzeugten Menge. Nach vierstündigem Sieden erzeugen die verschiedenen Säuren in der darauf folgenden Zeit eine zweite Menge, welche bei den verschiedenen Säuren ziemlich dieselbe ist.

Das neue Product, welches sich bei dieser Behandlung bildet (nicht krystallisirbarer Zucker), hat nicht das Vermögen verloren, sich in Humin- und Ulminsubstanz umzuwandeln. Denn nach achtstündigem Sieden ist die schwächste Säure, wenn eine neue Menge Säure hinzugesetzt wird, im Stande, das zu erzeugen, was die stärksten Säuren bereits erzeugt haben, während die stärksten um so viel weniger erzeugen, je mehr sie zuvor gegeben haben.

Im Mittel geben 100 Theile Zucker beim Sieden mit 300 Theilen Wasser und 30 bis 40 bis 50 bis 60 Theilen Schwefelsäure 18 Theile von Humin- und Ulminsubstanzen, was $\frac{1}{6}$ des angewandten Zuckers beträgt. Ich muss hierbei noch erinnern, dass die Substanzen nur bei 100° getrocknet wurden und dass sie daher noch eine grosse Menge Wasser enthielten (s. weiter oben).

Der nach der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf den Rohrzucker zurückbleibende Zucker, welcher sich nicht mehr in Ulmin- und Huminsubstanzen umwandelt*), giebt bei Anwendung einer stärkeren Säure eine grosse Menge Humin, gemengt mit wenig Huminsäure, ohne Spur von Ulmin oder Ulminsäure. Der Rückstand von Nr. 3, welchen ich 92 Stunden mit einer verdünnten Säure behandelte, wurde ohne weiteres Zusetzen von Säure, aber auch ohne Erneuerung des Wassers,

*) Der grösste Theil der im Anfang erhaltenen Substanz war Ulminsäure und Ulmin, gemengt mit etwas Huminsäure und Humin. Bei längerer Einwirkung herrschten Huminsäure und Humin vor.

Digitized by Google

das auf $\frac{1}{6}$ abnahm, gekocht und gab noch bei vierstündigem Sieden 12,52 ganz schwarzes Humin, welches beim Zusetzen von Ammoniak kaum einige Spuren von Huminsäure zeigte.

Hieraus folgt, dass eine stärkere Säure ganz anders auf Zucker einwirkt, bei der Erzeugung von Huminsubstanzen, als eine schwache Säure. Im ersten Falle findet wahrscheinlich eine directe Einwirkung, eine Abscheidung von H_2O statt. Im letzteren Falle erfolgt eine Zersetzung der wasserstoffhaltigeren Ulminsubstanzen, die sich vorher gebildet hatten, in Huminsubstanzen.

Wir wollen jetzt zur Untersuchung der von der Einwirkung einer Säure auf Rohrzucker zurückbleibenden Flüssigkeit übergehen.

IV. Zurückbleibende Flüssigkeit von der Einwirkung der Schwefelsäure auf Zucker.

Die Zuckerlösung, aus der die Ulmin- und Huminsubstanzen durch Filtriren abgeschieden wurden, besitzt eine rothbraune Farbe und enthält die ganze zur Erzeugung derselben angewandte Menge von Schwefelsäure. Diese dunkle Farbe kann nicht von aufgelöster Huminsäure oder Ulminsäure herrühren, weil diese Körper in angesäuertem Wasser unlöslich sind. Es hat sich daher eine andre Substanz von dieser Farbe aufgelöst.

Ich sättigte diese Flüssigkeit mit Kreide und dampfte den Sirup mit überschüssiger Kreide ab. Ich löste nachher die löslichen Substanzen durch die möglichst geringe Menge Wasser auf. Die braune Flüssigkeit wurde nach dem Abdampfen von Neuem sauer. Durch nochmaliges Sättigen wird nur ein Theil der freien Säure entfernt. Die Flüssigkeit enthält alsdann ausser einer geringen Menge von schwefelsaurem Kalk drei verschiedene Substanzen, deren Gemenge, bis zur Sirupsdicke abgedampft, einen hellen Sirup von schöner rothbrauner Farbe giebt.

Beim Zusetzen von Alkohol wird eine grosse Menge eines graubraunen flockigen Niederschlages gefällt. Dieser Niederschlag lässt nach dem Filtriren die weingeistige Auflösung weit weniger gefärbt durchgehen. Thierische Kohle kann sie fast ganz entfärben. Die darin löslich gebliebenen Theilchen eines braunen Körpers werden davon aufgenommen. Die braune Sub-

stanz selbst wird nach dem Sammeln auf dem Filter, dem Auflösen in Wasser und der Behandlung mit thierischer Kohle ebenfalls aufgenommen.

Die auf dem Filter gesammelten bräunlichen Flocken sammeln sich darin zu einer braunen Gallerte, welche beim Trocknen eine dunkle Farbe annimmt. Diess ist ein Kalksalz mit einer neuen organischen Säure, die ich *Apoglucinsäure* nenne.

Die durch die thierische Kohle entfärbte weingeistige Lösung enthält nicht krystallisirbaren Zucker und eine andre organische Säure, welche zum Theil mit dem Kalke der Kreide verbunden ist. Diess ist die *Glucinsäure* von Péligot. Je mehr man die Wirkung der Schwefelsäure auf den Rohrzucker erschöpft, desto weniger nicht krystallisirbaren Zucker erhält man, während der Sirup fast ganz aus der organischen Säure, d. h. aus Glucinsäure, besteht.

Der durch die thierische Kohle entfärbte und im luftleeren Raume abgedampfte Sirup ist fast farblos. Wird er mehrere Tage ruhig hingestellt, so giebt er krystallinische Nadeln, welche die Masse immer mehr erfüllen. Diess ist ein saures Salz der organischen Säure, welche darin sich befindet und in diesem Zustande in Alkohol löslich ist. Es ist doppeltglucinsaurer Kalk.

Der Sirup selbst verbreitet einen Zuckergeruch. Er hat aber einen sehr sauren Geschmack und eine stark saure Reaction. Der Geruch zeigt in der That die Anwesenheit von Zucker an. Während aber die organische Säure (Glucinsäure) leicht abgeschieden werden kann, so verschwindet der Zucker ganz und wandelt sich in die Säure selbst um. Eine grosse Menge Sirup, welche von der vollendeten Einwirkung der Schwefelsäure auf Rohrzucker zurückgeblieben war, gab mir nicht einmal Spuren von nicht krystallisirbarem Zucker. Die ganze Masse hatte sich in Glucinsäure umgewandelt.

Beim Mengen des entfärbten Sirups mit kleinen Mengen von Kalkbrei, löst sich der Kalk darin auf. Gebraucht man die Vorsicht, nicht mehr zuzusetzen, als nöthig ist, um den Sirup noch durchsichtig zu lassen, so ist die saure Reaction fast ganz verschwunden. Setzt man alsdann Alkohol zu, so fällt ein weisser flockiger Niederschlag nieder, welchen ich auf dem Filter sammelte und mit etwas Alkohol in einer keine Kohlensäure enthaltenden Luft wusch. Diess ist durchaus uner-

Digitized by Google

lässlich, soll das Kalksalz nicht in kohlensauren Kalk und in Glucinsäure zersetzt werden, welche letztere mit dem Alkohol durch das Filter geht. Der Niederschlag wurde nach dem Waschen und Auspressen im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet und nachher im luftleeren Raume bei 100° mit Chlorcalcium. Man erhält alsdann ein neutrales Kalksalz, welches die *Glucinsäure* von Péligot enthält, welche er *Kalizuckersäure* nannte.

Die abfiltrirte weingeistige Flüssigkeit trübt sich immer mehr, besonders beim Abdampfen an der Luft. Es bildet sich kohlensaurer Kalk. Ein Theil des glucinsauren Kalkes, welcher nicht ganz gesättigt ist, absorbirt nach dem Filtriren Kohlensäure und wandelt sich in doppeltglucinsauren Kalk und kohlensauren Kalk um.

Beim Abdampfen der weingeistigen Lösung zeigt die zurückbleibende Auflösung eine stark saure Reaction. Nach nochmaligem Sättigen durch Kalk erhält man eine neue Menge von glucinsaurem Kalk und so weiter, so dass man das Ganze in dasselbe Kalksalz umwandeln kann.

Hieraus geht also hervor, dass die von der Wirkung der Schwefelsäure auf Zucker zurückbleibende Flüssigkeit einen braunen Körper (Apoglucinsäure) und einen weissen (Glucinsäure) enthält und dass sie noch ausser diesen beiden Substanzen nicht krystallisirbaren Zucker enthält, wenn die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rohrzucker nicht vollendet wurde.

V. Glucinsäure.

Der auf die angegebene Art erhaltene glucinsaure Kalk löst sich leicht in Wasser auf. Er ist nicht sehr löslich in Alkohol. Man kann durch Fällen der wässrigen Auflösung vermittelst basisch-essigsauren Bleioxydes die Glucinsäure daraus abscheiden. Der sich bildende weisse Niederschlag wird gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Auflösung giebt nach dem Filtriren und Abdampfen im luftleeren Raume freie Glucinsäure.

Sie zeigt sich in Gestalt einer festen Masse, welche aus der Luft keine Feuchtigkeit anzieht. Schon nach dem Abdampfen bis zur Sirupsconsistenz wird sie an der Luft hart. Sie löst sich leicht in Wasser auf und reagirt sauer. Alkohol löst sie

Digitized by Google

mit Leichtigkeit auf. Die wässrige Auflösung färbt sich beim Sieden an der Luft braun. Es bildet sich Apoglucinsäure. Verdünnte Schwefelsäure färbt sie beim Sieden, nach erfolgter Auflösung, braun. Chlorwasserstoffsäure erzeugt daraus ebenfalls die Apoglucinsäure. Verdünnte Säuren erzeugen daraus nicht Huminsäure oder Ulminsäure. Stärkere Säuren färben sie schwarz und erzeugen daraus eine in Wasser und den Alkalien unlösliche Substanz, welche alle Eigenschaften des Humins hat. Hieraus erklärt es sich, dass eine schwache Säure nicht die ganze angewandte Menge des Rohrzuckers in Huminsäure oder Ulminsäure verwandelt, während eine stärkere Säure daraus noch eine grosse Menge Humin erzeugen kann (man sehe weiter oben). Es ist also Glucinsäure, welche sich während der Operation bildet, die bei Anwendung einer stärkern Säure das Humin liefert, während es bei Anwendung einer verdünnten Säure nicht der Fall ist.

Alkalien lösen die Glucinsäure leicht auf. Die neutralen Lösungen werden durch einige Metallsalze, wie wir bald sehen werden, gefällt. Der kohlensaure Kalk wird nur zum Theil durch freie Glucinsäure zersetzt. Es bildet sich ein doppeltglucinsaures Salz. Das neutrale Salz zersetzt sich unter dem Einflusse der Kohlensäure in ein saures, in Nadeln krystallisirbares Salz und kohlensauren Kalk. Da das saure Salz in Alkohol löslich ist, so bietet es ein sicheres Mittel dar, den apoglucinsauren Kalk vom doppeltglucinsauren Kalke abzuscheiden. Der durch Sättigen der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit vermittelst Kreide erhaltene apoglucinsaure Kalk ist in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Der doppeltglucinsaure Kalk löst sich in allen beiden auf.

Glucinsaurer Kalk. Dieses Salz zeigt sich in reinem Zustande in Gestalt einer weissen Gallerte, die in's Strohgelbe fällt. Wird es in diesem Zustande der Luft ausgesetzt, so zieht es Kohlensäure an und bildet kohlensauren und doppeltglucinsauren Kalk. Der letztere stellt beim Entstehen einen klebrigen Sirup dar. Bald aber fängt das saure Salz zu krystallisiren an, weswegen das Gemenge von kohlensaurem Kalk und doppeltglucinsaurem Kalk nach einigen Tagen sehr hart wird.

Sobald der glucinsaure Kalk im luftleeren Raume bei 100° getrocknet ist, ist er luftbeständig. Wegen einer darin enthal-

Digitized by Google

tenen Menge von apoglucinsaurem Kalk fällt seine Farbe in's Bernsteingelbe.

Er lässt sich leicht pulvern und verbreitet beim Verbrennen einen Geruch nach verbranntem Papier. Wird er in Wasser aufgelöst, dem nicht alle Kohlensäure entzogen ist, so ist die Auflösung nicht klar, weil sich ein wenig kohlensaurer Kalk bildet. Seine Auflösung wird durch basisches essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd gefällt. Sie wird nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd, essigsaures Kupferoxyd, Eisenchlorid und salpetersauren Baryt gefällt.

Dieses Salz gab nach dem Trocknen bei 100° im luftleeren Raume über Chlorcalcium bei der Analyse folgende Resultate:

0,177 gaben 0,073 kohlensauren Kalk.

0,339 Subst. gaben 0,411 + 0,061 = 0,472 CO_2 und 0,136 $\dot{H}$.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	38,42	16	1222,96	38,55
Wasserstoff	4,46	22	137,27	4,33
Sauerstoff	33,90	11	1100,00	34,67
Kalk	23,22	2	712,04	22,45
			3172,27.	

Die Menge der durch den Kalk in der Röhre zurückgehaltenen Kohlensäure 0,061 ist $\frac{1}{8}$ von 0,472. Es befinden sich daher 8 Atome Kohlenstoff darin. Péligot gab $C_{24}\,H_{30}\,O_{15}$ + 6 Pb O für die Zusammensetzung des Bleisalzes an. Das Kalksalz besteht bei 100° aus 2 $(C_8\,H_{10}\,O_5,\,Ca\,O) + \dot{H}$.

Der Zucker verwandelt sich daher unter dem Einfluss einer Säure in Glucinsäure, wobei er H_2O verliert.

1 Atom Zucker	$C_{12}\,H_{22}\,O_{11}$
$1\frac{1}{2}$ Atom Glucinsäure	$C_{12}\,H_{15}\,O_{7\frac{1}{2}}$
	$H_7\,O_{3\frac{1}{2}}$

Es ist nicht der Kalk, welcher die Glucinsäure aus dem nicht krystallisirbaren Zucker bildet, der von der Einwirkung einer Säure auf Rohrzucker zurückbleibt. Die Glucinsäure präexistirt in dem Sirup, denn dieser enthält doppeltglucinsauren Kalk, welcher durch Sättigen der Flüssigkeit durch Kreide entsteht. Wenn aber nicht krystallisirbarer Zucker in dem zurück-

Digitized by Google

bleibenden Sirup noch vorhanden ist, so kann der Kalk Glucinsäure daraus erzeugen.

Es folgt daher, dass die Säuren und die Alkalien dasselbe Vermögen besitzen, den nicht krystallisirbaren Zucker in Glucinsäure umzuwandeln. Während der Wirkung einer Säure auf Rohrzucker bildet sich nicht krystallisirbarer Zucker, und aus diesem bildet sich wiederum durch die fortdauernde Einwirkung der Säure Glucinsäure.

Der von Péligot angegebene Körper verdient eine genauere Untersuchung. Ich habe mich in dieser Abhandlung begnügt, seine Anwesenheit in dem Rückstande der Flüssigkeit anzugeben, welche Huminsäure oder Ulminsäure gab, und die Rolle kennen zu lehren, welche er bei der Zersetzung des Zuckers durch Säuren spielt.

VI. Apoglucinsäure.

Das braune Kalksalz, welches man durch Fällen des durch Kreide gesättigten Rückstandes von der Einwirkung der Schwefelsäure auf Zucker durch Alkohol erhält und von dem ich weiter oben gesprochen habe, kann eine geringe Menge schwefelsauren Kalk enthalten. Um ihn abzuscheiden, löst man das braune Kalksalz in einer geringen Menge Wasser auf, worin es sich leicht auflöst. Die Auflösung wird filtrirt und bis zur Trockne abgedampft, oder man fällt die concentrirte Auflösung durch Alkohol.

Die darin enthaltene organische Substanz lässt sich durch Fällen der Auflösung vermittelst essigsauren Bleioxydes leicht abscheiden. Der erfolgte Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit giebt nach dem Abdampfen bis zur Trockne Apoglucinsäure.

Sie zeigt sich in Gestalt einer nicht krystallisirbaren Substanz von schöner brauner Farbe, welche keine Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Bei der trocknen Destillation giebt sie saure Dämpfe ohne Spur von Ammoniak und verbreitet einen Geruch nach verbranntem Papier, wenn man sie auf einem Platinbleche verbrennt, wie die Glucinsäure. Sie bläht sich nicht.

Die Apoglucinsäure löst sich leicht in Wasser auf, sie lässt sich aber in freiem Zustande durch Alkohol nicht fällen. Alkohol löst sie mit Schwierigkeit auf, Aether löst sie nicht auf. Schwe-

Digitized by Google

felsäure löst sie bei gewöhnlicher Temperatur mit blutrother Farbe auf. Verdünnte Schwefelsäure verändert sie nicht in der Wärme, löst sie aber auf. Starke Salpetersäure zersetzt sie, nachdem sie dieselbe entfärbt hat, unter bedeutender Entwickelung von Stickstoffoxydgas. Ist die Salpetersäure durch Ammoniak gesättigt, so giebt die klare Flüssigkeit mit einem Kalksalze einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Sie löst sich in verdünnter Salpetersäure eben sowohl, wie in concentrirter und verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf. Kali, Natron, Ammoniak, Kalkwasser und Barytwasser lösen sie mit dunkelrother Farbe auf. Die Blei- und Silbersalze bilden braune gallertartige Niederschläge in den neutralen Auflösungen der Alkalisalze, welche sich, besonders das Silbersalz, in dem Waschwasser auflösen und die daher ausgepresst werden müssen. Der durch essigsaures Kupferoxyd in einem apoglucinsauren Alkalisalze oder selbst in Apoglucinsäure erzeugte Niederschlag besitzt eine braune Farbe.

Wird die Apoglucinsäure durch Salpetersäure zersetzt, so erzeugen die Barytsalze keinen Niederschlag darin. Sie enthält daher keine Schwefelsäure.

0,254 Apoglucinsäure, bei 120° getrocknet, gaben 0,497 CO_2 und 124 $\dot{H}$.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	54,10	18	1375,83	54,74
Wasserstoff	5,42	22	137,27	5,46
Sauerstoff	40,48	10	1000,00	39,80
			2513,10.	

Bei 120° stellt sich daher die Zusammensetzung der freien Apoglucinsäure durch $C_{18}\ H_{22}\ O_{10}$ dar. Wahrscheinlich entwickelt sich bei einer höhern Temperatur noch 1 Atom Wasser.

Apoglucinsaurer Kalk. Das Kalksalz, dessen Bereitung ich schon weiter oben angegeben habe, zeigt sich in Gestalt einer braunen, amorphen Masse, welche sich leicht pulvern lässt, keine Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und in Wasser mit schöner brauner Farbe löslich ist. Die Auflösung wird durch Beinschwarz gänzlich entfärbt. Die entfärbte Flüssigkeit wird durch basisches essigsaures Bleioxyd nicht mehr gefällt.

Alkohol löst den apoglucinsauren Kalk nicht auf.

Digitized by Google

Chlor, in eine wässrige Auflösung von apoglucinsaurem Kalk geleitet, entfärbt die Auflösung und fällt daraus ein ziegelrothes Pulver von derselben Farbe wie das, welches die Huminsäure giebt und das ich weiter unten untersuchen werde. Ich habe es nicht analysirt. Zugleich bildet sich Ameisensäure.

Der apoglucinsaure Kalk wurde durch Kupferoxyd und chlorsaures Kali analysirt, welches in den hintern Theil der Röhre gebracht worden war, eben so wie das Bleisalz und die freie Säure.

Bei 130° in einem Strome trockner Luft getrocknet, gaben 0,234 des Kalksalzes 0,398 + 0,024 = 0,422 CO_2 und 0,100 $\dot{H}$.

0,082 gaben 0,019 CaO, CO_2, worin 0,0107 CaO enthalten waren.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	49,87	18	1375,83	49,90
Wasserstoff	4,75	20	124,80	4,53
Sauerstoff	32,33	9	900,00	32,65
Kalk	13,05	1	356,02	12,92
			2756,65	

$= C_{18} H_{18} O_8 + Ca O + \dot{H}$.

Apoglucinsaures Bleioxyd. Das auf die weiter oben angegebene Weise bereitete Bleisalz gab bei 138° getrocknet:

0,238 Substanz 0,092 PbO.

0,588 — 0,782 CO_2 und 0,164 $\dot{H}$.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	36,77	18	1375,83	37,86
Wasserstoff	3,10	18	112,32	3,06
Sauerstoff	21,47	8	800,00	21,70
Bleioxyd	38,66	1	1394,50	37,38
			3682,65.	

Das bei 138° getrocknete Bleisalz enthält daher die Substanz im wasserfreien Zustande.

Apoglucinsaures Silberoxyd. Das Silbersalz zeigt sich in Gestalt einer dunkel gefärbten Masse mit Metallglanz.

0,060 gaben 0,022 Silber.

	Gef.	At.	Ber.
Silberoxyd	39,3	1	38,8
Apoglucinsäure	60,7	1	61,2.

Digitized by Google

Ueberblick.

Bei Behandlung des Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure im luftleeren Raume reicht die Temperatur nicht hin, um den Zucker in Ulminsäure, in Ulmin oder in Ameisensäure umzuwandeln. Der Rohrzucker wandelt sich in nicht krystallisirbaren Zucker um. Diess ist die einzige Zersetzung, welche vorgeht.

Nimmt man die Operation in einem Gase, welches Sauerstoff enthält, bei einer höhern Temperatur vor, als die ist, welche man bei der Behandlung der Substanz im luftleeren Raume anwandte, selbst wenn man einige Grade unter derselben operirt, so fängt die Flüssigkeit bald sich zu färben an. Es bildet sich Apoglucinsäure. Da sich diese nur aus Glucinsäure gebildet hatte und letztere wahrscheinlich das Resultat der Einwirkung der Schwefelsäure auf nicht krystallisirbaren Zucker ist, so können wir daraus schliessen, dass sich zuerst durch die Einwirkung einer Säure auf Rohrzucker unkrystallisirbarer Zucker bildet.

Der nicht krystallisirbare Zucker selbst wandelt sich bei fortdauernder Einwirkung der Schwefelsäure in Glucinsäure um, und diese Säure wiederum bildet Apoglucinsäure, welche, wenn man die Operation bei Luftzutritt vornimmt, die Flüssigkeit braun färbt.

Ehe sich die geringste Menge von Ulminflocken in der Flüssigkeit zeigt, hat sie sich braun gefärbt, und wenn man die Einwirkung der Schwefelsäure nicht weiter treibt, sondern die Flüssigkeit mit Kreide sättigt, so kann man schon ein wenig Apoglucinsäure in Verbindung mit Kalk abscheiden.

Setzt man den Versuch bei einer niedrigen Temperatur ohne Mitwirkung des Sauerstoffes fort, so bildet sich Ulminsäure und Ulmin, welche sich wiederum in Huminsäure und Humin bei einer grössern Wärme und bei Mitwirkung des Sauerstoffes umwandeln, wobei H_2 gegen O_1 umgetauscht und O_2 absorbirt wird. $C_{40} H_{32} O_{14}$ wandelt sich in $C_{40} H_{30} O_{15}$ um, alle beide bei 140°.

Je nachdem die Einwirkung fortdauert, nimmt die Menge des nicht krystallisirbaren Zuckers zu. Eine stärkere Säure, in diesem Zeitpuncte zugesetzt, erzeugt eine neue Menge von Ulminsubstanzen. Bald ist der ganze krystallisirbare Zucker ver-

Digitized by Google

schwunden und hat sich in Glucinsäure und Apoglucinsäure umgewandelt, welche durch eine verdünnte Säure sich nicht mehr weder in Ulmin noch in Humin umwandeln, die aber durch eine stärkere Säure sich ganz in Humin umwandeln, ohne Ulmin, Ulminsäure oder Huminsäure erzeugen zu können.

Die sich während der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Rohrzucker bildenden Körper sind folgende:

	C	H	O	
Ulmin	40	32	14	
Ulminsäure	40	28	12	
Humin	40	30	15	
Huminsäure	40	24	12	
Glucinsäure	8	10	5	
Apoglucinsäure	18	18	8	
nicht krystallisirbarer Zucker	12	28	14	(Péligot).

Berücksichtigt man den Sauerstoff und Wasserstoff nicht, welche Wasser gebildet haben, so fehlt es in dieser Reihe an Sauerstoff. Es bildet sich daher noch eine sauerstoffhaltigere Substanz. Diess ist Ameisensäure $C_2 H_2 O_3$.

Es fragt sich, woher die sich bildende Ameisensäure entsteht.

Um diese Frage zu beantworten, muss ich bemerken, dass sich im luftleeren Raume weder Huminsubstanzen, noch Ulminsubstanzen, noch Apoglucinsäure, noch Ameisensäure bilden. Die zurückbleibende Flüssigkeit giebt nach dem Sättigen mit Kreide und dem Abdampfen (nachdem der schwefelsaure Kalk abgeschieden worden ist) bis zur Sirupsdicke, nicht die geringsten Spuren eines Niederschlages von apoglucinsaurem Kalk, wenn man Alkohol dazu bringt.

Der nicht krystallisirbare Zucker und die Glucinsäure unterscheiden sich vom Rohrzucker nur durch die Elemente des Wassers. Ihre Bildung kann daher die Bildung des Ulmins oder der Ulminsäure nicht aufklären, welche Wasserstoff im Ueberschusse enthalten und welche die gleichzeitige Bildung einer sauerstoffhaltigern Substanz voraussetzen.

Wir wollen den nicht krystallisirbaren Zucker und die Glucinsäure unberücksichtigt lassen, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse enthalten, worin sie Wasser bilden, eben so wie die Apoglucinsäure, welche aus der letztern unter

Digitized by Google

Mitwirkung des Sauerstoffes entsteht, endlich die Huminsäure und das Humin, welche sich durch eine schwache Säure nur unter Mitwirkung des Sauerstoffes selbst bilden, wobei sie das Ulmin und die Ulminsäure zersetzen. Alsdann bleiben nur noch Ulmin, Ulminsäure und Ameisensäure als die einzigen Substanzen übrig, die den Schlüssel zur Erklärung der ganzen Wirkung geben müssen, welche eine verdünnte Säure auf Rohrzucker ohne Mitwirkung des Sauerstoffes äussert.

Erinnern wir uns, dass sich die Ameisensäure sogleich erzeugt, sobald Schwefelsäure auf Zucker in Stickstoffgas oder Wasserstoffgas reagirt, und nehmen wir an, dass $\frac{1}{2}$ von 7 Aequivalenten halbwasserhaltigem Zucker der Einwirkung der Säure ausgesetzt würden, so haben wir:

		C	H	O
$\frac{1}{2}$ von 7 Aeq. Zucker	=	42	70	35
1 Aeq. rohe Ulminsubstanz	=	40	32	14
1 — Ameisensäure	=	2	2	3
18 — Wasser	=		36	18
		42	70	35.

Die Aeq. Wasser werden zum Theil auf den Rohrzucker übergetragen, um daraus nicht krystallisirbaren Zucker $C_{12}H_{28}O_{14}$ (Péligot) zu bilden. Letzterer verliert von Neuem Wasser, indem er sich in Glucinsäure $C_8H_{10}O_5$ verwandelt, welche anderthalbmal genommen $C_{12}H_{15}O_{7\frac{1}{2}} = C_{12}H_{28}O_{14} - 6\frac{1}{2}H_2O$ ist.

Es bleibt daher nur noch die Bildung der Apoglucinsäure zu erklären. Wir haben gesehen, dass die Glucinsäure in dem zurückbleibenden Sirup präexistirt und dass sich die Glucinsäure in Apoglucinsäure umwandeln kann, wenn man ihre Auflösung in Wasser siedet, oder wenn man Glucinsäure in der Wärme mit einer Säure behandelt.

Die doppelte Glucinsäure besteht aus $C_{16}H_{20}O_{10}$. Wenn man die Apoglucinsäure $C_{18}H_{18}O_8$ damit vergleicht, so bemerken wir denselben Unterschied, welchen die Körper, welche sich an der Luft färben und Apotheme bilden, im Allgemeinen zeigen, dass nämlich der Sauerstoff und Wasserstoff abnehmen, während der Kohlenstoff zunimmt.

Die Glucinsäure wandelt sich bei der Behandlung in der Luft immer mehr in Apoglucinsäure um, während diess bei der Behandlung im luftleeren Raume nicht der Fall ist. Der mit

Digitized by

Kreide gesättigte Sirup, dem der apoglucinsaure Kalk durch Alkohol entzogen ist, wird durch Beinschwarz vollkommen entfärbt. Dampft man aber an der Luft ab, so bildet sich eine neue Menge von Apoglucinsäure, welche von Neuem durch Kreide gesättigt werden kann, und so weiter. Diess ist dieselbe Umwandlung, welche man bei dem Gerbstoffe, dem Extractivstoffe und bei vielen anderen Substanzen bemerkt, welche eine genauere Untersuchung verdienen.

Ich konnte keine Apoglucinsäure von dem Sirup sammeln, wenn die atmosphärische Luft keinen ungehinderten Zutritt zu der Einwirkung einer Säure auf Zucker hatte. Die Bildung der Huminsubstanzen ist daher an die Erzeugung der Apoglucinsäure gebunden, wie die der Ulminsubstanzen an die Erzeugung der Ameisensäure.

Der ziegelrothe pulverige Absatz, welchen das Chlor in einer Auflösung von apoglucinsaurem Kalk erzeugt und welcher dem der Huminsäure gleicht, macht es wahrscheinlich, dass die chlorhaltige Verbindung $C_{32} H_{24} O_{16} Cl_2$, von der wir sogleich sprechen wollen, sich ebenfalls erzeugt. Diess ist um so wahrscheinlicher, weil sich zugleich Ameisensäure bildet. Bei der Bildung von $10 H_2 Cl_2$ können sich vom Wasser 6 At. Sauerstoff abscheiden, welche geben könnten mit $2(C_{18} H_{18} O_8)$ $2(C_2 H_2 O_3 + C_{32} H_{24} O_{16})$.

			C	H	O	Cl
2	Aeq.	Apoglucinsäure	36	36	16	—
6	—	Wasser	—	12	6	—
11	—	Chlor	—	—	—	22
			36	48	22	22
2	—	Ameisensäure	4	4	6	—
10	—	Chlorwasserstoffsäure	—	20	—	20
1	—	Chlorhuminsäure	32	24	16	2
			36	48	22	22.

Wie dem auch sei, so zeigt die Eigenschaft des Chlors, denselben Niederschlag in Huminsäure und Apoglucinsäure zu geben, eine neue Beziehung zwischen den Huminsubstanzen und den Apothemen an. Die Kenntniss dieser Körper, von denen wir noch nichts Positives wissen, wird eines Tages mehrere interessante Ansichten für die Wissenschaft darbieten.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

XXI.

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die wasserfreie Camphersäure.

Von

PH. WALTER.

(Im Auszuge aus den *Ann. de chim. T. LXXIV. p. 38.*)

Trägt man in eine Platinschale, in welcher sich rauchende sehr concentrirte Schwefelsäure befindet, fein gepulverte wasserfreie Camphersäure in kleinen Antheilen ein, so löst sich die Camphersäure auf und man bemerkt eine Entwickelung von schwefliger Säure, deren Menge veränderlich ist, je nachdem die Schwefelsäure mehr oder weniger davon enthielt. Die Auflösung bleibt farblos, wenn man vorsichtig und langsam verfährt, bisweilen aber färbt sie sich blass strohgelb. Man fährt unter beständigem Umrühren mit dem Zusetzen der Camphersäure fort, bis sich nichts mehr auflösen will. Die auf diese Art erhaltene Lösung enthält die beiden Säuren im unveränderten Zustande; durch Zusatz von Wasser kann man die Camphersäure ausfällen. Erhitzt man dagegen die Lösung im Wasserbade, so tritt eine stürmische Gasentwickelung ein, welche nöthig macht, die Schale von Zeit zu Zeit aus dem Bade zu nehmen, um ein Uebersteigen zu vermeiden. Das Gas ist farblos, entzündlich und brennt mit blauer Flamme, man erkennt es sogleich als Kohlenoxydgas. Ein Versuch, der in einer Retorte angestellt wurde, um das Gas auffangen zu können, bewies, dass sich ausser dem Kohlenoxydgase weder Kohlensäure noch schweflige Säure entband. Das Volumen desselben wurde durch Kali nicht vermindert und es brannte mit der blauen Flamme, welche das Kohlenoxydgas charakterisirt. Man fährt fort, das Ganze im Wasserbade zu erhitzen, so lange sich noch Gas entwickelt; die Flüssigkeit bräunt sich und nach vollendeter Einwirkung lässt sich die Masse vollständig in kaltem Wasser auflösen. Beim Erkalten der wässrigen Lösung setzt sich nichts ab, wenn nicht etwas Camphersäure der Einwirkung entgangen ist, die man dann abfiltrirt. Die braungrün gefärbte saure Flüssigkeit enthält nun Schwefelsäure und modificirte Camphersäure. Ich suchte nun die beiden Säuren mit einer Basis

Digitized by Google

zu verbinden, welche mit der Schwefelsäure eine unlösliche, mit der modificirten Camphersäure aber eine lösliche Verbindung gäbe, und wählte hierzu den Baryt.

Barytsalz. Ich fügte zur sauren Auflösung allmählig fein gepulverten kohlensauren Baryt; es entband sich Kohlensäure und schwefelsaurer Baryt fiel zu Boden. Man fährt mit dem Zusetzen des Baryts fort, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, und bringt dann das Ganze auf ein Wasserbad, um die Reaction zu beschleunigen. Nach dem Erkalten wird die schwach gefärbte Flüssigkeit vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Die Flüssigkeit ist fast neutral; auf Platinblech abgedampft, hinterlässt sie einen reichlichen Rückstand, welcher bei weiterem Erhitzen mit Flamme brennt und zuletzt eine grünlich-weisse Substanz hinterlässt, die sich als ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Schwefelbaryum zu erkennen giebt. Hieraus ergab sich, dass ich es mit dem Barytsalze einer organischen Säure zu thun hatte, welche Schwefel enthalten muss. Man dampft die Auflösung des Barytsalzes im luftleeren Raume über Schwefelsäure ab. Im freien Feuer oder selbst im Wasserbade wird immer ein Theil des Barytsalzes zersetzt. Diese Zersezzung ist leicht nachzuweisen. Löst man eine kleine Menge des abgedampften Salzes in Wasser auf und setzt die Auflösung eines Barytsalzes hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Anwesenheit von etwas Schwefelsäure, die sich auf Kosten der Elemente des Salzes gebildet hat, während das Salz vor seiner Zersetzung die Barytsalze nicht fällt.

Das Barytsalz krystallisirt nicht, ist farblos oder gelblichweiss, sehr löslich in Wasser, löslich in Alkohol, aus welcher Lösung es ebenfalls nicht krystallisirt.

0,5 Gr. des im luftleeren Raume getrockneten Salzes, mit Schwefelsäure und Alkohol befeuchtet, geglüht und von Neuem mit etwas Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt und geglüht, bis der Rückstand vollkommen weiss geworden war, gaben 0,3 Gr. oder 60 p.C. schwefelsauren Baryt.

0,501 Gr. von einer andern Bereitung gaben 0,304 oder 60,6 p. C. schwefelsauren Baryt.

0,503 Gr. von einer dritten Bereitung gaben 0,305 oder 60,6 schwefelsauren Baryt.

Das gleiche Salz wurde, mit dem 20fachen seines Ge-

Digitized by Google

wichts an kohlensaurem und salpetersaurem Natron gemengt, in kleinen Antheilen in einen rothglühenden Platintiegel eingetragen. Die geschmolzene Masse, mit Wasser behandelt und durch Salpetersäure gesättigt, gab schwefelsauren Baryt, welcher abfiltrirt wurde. Diess Filtrat, mit salpetersaurem Baryt behandelt, trübte sich schwach, aber die Menge des gebildeten schwefelsauren Baryts war unwägbar.

Die Verbrennung des Salzes mit Kupferoxyd gab ungenügende Resultate, indem 11 — 20 p.C. Kohlenstoff erhalten wurden, die Verbrennung ging schlecht und konnte nicht gehörig vollendet werden. Der erhaltene Wasserstoff betrug zwischen 3,6 und 4,0 p.C.

Ich wandte sodann das geschmolzene und sehr fein gepulverte chromsaure Bleioxyd an. Die Verbrennung mit diesem Körper geht besser, bietet aber doch Schwierigkeiten dar. Das Salz wurde sehr lange und sorgfältig in einem Achatmörser mit dem chromsauren Bleioxyd zusammengerieben und das Gemenge mehrere Tage lang über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht, um es gehörig auszutrocknen. Bei der Verbrennung wurde zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat eine Röhre mit Bleisuperoxyd eingefügt, um alle schweflige Säure zurückzuhalten.

0,40 Substanz gaben 0,393 Kohlensäure und 1,135 Wasser.
0,403 — — 0,408 — — 1,136 —

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.
Kohlenstoff	27,18	28,01
Wasserstoff	3,74	3,7.

Ich schreibe die Differenz im Kohlenstoffgehalte einer unvollkommenen Verbrennung zu; mehrere Analysen gaben mir nur 26 p.C. Kohlenstoff. Es ist auch möglich, dass der Baryt Kohlenstoff zurückhält, besonders wenn die Röhre nicht sehr stark erhitzt worden ist *).

*) Ich habe mich durch mehrmalige Verbrennung von reinem kleesauren Baryt mit chromsaurem Bleioxyd überzeugt, dass dabei wirklich Kohlensäure in veränderlichen Mengen vom Baryt zurückgehalten wird, während Kalisalze unter gleichen Umständen alle Kohlensäure vollständig abgeben. Erdmann.

Diese Versuche führen auf die Formel:

			Ber.		Gef.	
C_9	=	687,9	28,1		27,1	28,0
H_{14}	=	87,3	3,5		3,7	3,7
O_3	=	300,0				
SO_2	=	401,1	59,9	Ba $\ddot{\text{S}}$	60,6	60,0.
Ba O	=	956,8				

Nach Malaguti und Laurent ist die Formel der wasserfreien Camphersäure $C_{10}H_{14}O_3$. Eine von mir angestellte Analyse gab ganz hiermit übereinstimmende Resultate. Ein Blick auf die Formeln der Camphersäure und des Barytsalzes erklärt ganz leicht den Vorgang bei der Behandlung der wasserfreien Camphersäure mit rauchender Schwefelsäure. 1 Aeq. Sauerstoff der Schwefelsäure verbindet sich mit 1 Aequivalent Kohlenstoff der Camphersäure zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und an die Stelle des 1 Aequivalent Kohlenstoff tritt 1 Aeq. schweflige Säure, welche mit den übrigen Elementen der modificirten Camphersäure eine eigenthümliche Säure bildet. Diese Reaction, welche ohne Analogie in der organischen Chemie dasteht, indem die Substitution den Kohlenstoff und nicht den Wasserstoff trifft, zeigt noch eine andere Eigenthümlichkeit. Der Schwefel nämlich findet sich nicht als schweflige Säure in Verbindung mit Schwefelsäure oder als Unterschwefelsäure, wie diess gewöhnlich der Fall ist, wenn die Schwefelsäure auf organische Substanzen wirkt und neue Säuren bildet, sondern er erscheint mit den Elementen der schwefligen Säure allein. Bei der Substitution des Kohlenstoffes durch die schweflige Säure in der neuen Säure bleibt die Sättigungscapacität dieselbe wie in der Camphersäure, aber die physischen Charaktere der neuen Säure sind sehr abweichend.

Bleisalz. Obgleich die Analyse des Barytsalzes sehr gut mit der Formel übereinstimmt und die Reaction genügend erklärt, so suchte ich dieselbe doch noch durch die des Bleisalzes zu bestätigen. Die Darstellung ist dieselbe wie die des Barytsalzes. Die Auflösung des Bleisalzes, im luftleeren Raume abgedampft, gab keine Krystalle, sondern eine amorphe gelbe Masse.

0,5 Gr. gaben 0,335 oder 67,0 p. C. schwefelsaures Bleioxyd.
0,502 Gr. gaben 0,331 oder 65,9 schwefelsaures Bleioxyd.

Digitized by Google

0,503 von einer dritten Bereitung gaben 0,331 oder 65,8 schwefelsaures Bleioxyd.

0,4 Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,34 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

0,4 Substanz gaben 0,32 Kohlensäure und 0,107 Wasser.

Oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	23,51	22,1
Wasserstoff	3,49	2,9.

Bei der ersten Analyse war das Gemenge nicht ausgetrocknet worden und die Menge des Wasserstoffes ist deshalb zu gross ausgefallen.

Die erhaltenen Resultate stimmen mit der Formel überein:

C_9	687,9	=	23,9
H_{14}	87,3	=	3,0
O_3	300,0		
SO_2	401,1	$SO_3\,PbO$ =	66,03.
PbO	1394,5		

Kalisalz. Ich bereitete dasselbe durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoffgas. Die vom Schwefelblei abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde bei gelinder Wärme abgedampft, mit Aetzkali gesättigt und die Salzlösung im luftleeren Raume der Verdampfung überlassen. Das Kalisalz erscheint als eine krystallinische Masse.

0,503 Gr., mit Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt und zuletzt in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht, gaben 0,266 oder 52,8 p. C. schwefelsaures Kali, das keine saure Reaction besass.

0,402, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,455 Kohlensäure und 0,152 Wasser.

Diess giebt:

Kohlenstoff	31,31
Wasserstoff	4,19
schwefelsaures Kali	52,8,

entsprechend der Formel:

C_9	=	687,9	=	33,3
H_{14}	=	87,3	=	4,2
O_3	=	300,0		
SO_2	=	401,1	= $SO_3\,KO$ =	52,7.
KO	=	587,9		

Man sieht, dass der gefundene Kohlenstoffgehalt zu klein ist; wenn man aber annimmt, dass das Kalisalz in der Verbrennungsröhre als kohlensaures Kali zurückbleibt *), und die zurückbleibende Menge zu der erhaltenen hinzurechnet, so erhält man 32,66 p. C. Kohlenstoff, und die Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten Kohlenstoffgehalte reducirt sich auf 0,7 Gr.

Kalksalz. Ich bereitete dieses Salz nur einmal durch Sättigen der Säure mit ätzendem Kalk. Es krystallisirt nicht.

0,502 Gr., mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt und geglüht, gaben 0,234 oder 46,6 p. C. schwefelsauren Kalk.

0,36 gaben 0,376 schwefelsaures Bleioxyd = 103,2 p. C.

0,354 Gr., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,442 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

				Ber.		Gef.
C_9	=	687,9	=	37,5		34,6
H_{14}	=	87,3	=	4,8		5,0
O_3	=	300,0				
SO_2	=	401,1	=	$PbO.SO_3$	103,4	103,2
CaO	=	356,0	=	$CaO.SO_3$	46,7	46,6.

Das Salz ist in Wasser löslich, weniger in Alkohol.

Säure. Man erhält die freie Säure durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff oder des Barytsalzes durch Schwefelsäure. Die freie Säure wurde zuerst im Wasserbade und dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft. Beim Abdampfen krystallisirte sie, aber es war mir unmöglich, sie vollkommen trocken zu erhalten, indem sie sich theilweise zersetzte und freie Schwefelsäure bildete. Selbst beim Abdampfen im luftleeren Raume allein liess sich eine theilweise Zersetzung nicht vermeiden.

---

*) Diese Annahme ist jedenfalls unrichtig; die Kalisalze der organischen Säuren geben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd vollständig alle Kohlensäure ab. E.

Digitized by Google

XXII.

Analyse des Gusseisens und Stabeisens.

Von

J. BERZELIUS.

(Aus dessen Jahresbericht etc. 19. Jahrg. 1. Heft.)

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Eisen ist eine Aufgabe, die man auf mehrfache Weise zu lösen versucht hat, welche aber niemals anders als approximationsweise geglückt ist. Im Verlauf des Winters 18$\frac{37}{38}$ wurden auf Ersuchen des Präsidenten vom Bergcollegium unter meiner Leitung von den Herren L. Svanberg und Ullgren mehrere Sorten von Gusseisen und Stabeisen analysirt. Die Operationsmethode, welche dabei gewählt wurde, schien zum Zweck zu führen und soll daher in der Kürze angeführt werden.

Wird Eisen mit einer Lösung von Kupferchlorid übergossen, so wird bekanntlich das Kupfer gegen Eisen ausgetauscht. Dabei entsteht keine Gasentwickelung, und der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff, Phosphoreisen, Arsenikeisen, Kiesel, in Kieselsäure verwandelt u. s. w., bleibt mit dem gefällten Kupfer vermischt übrig.

Für die Analyse wird das Gusseisen in kleine Stücke zerschlagen, das geschmeidige Eisen am besten in Gestalt von Dreh- oder Feilspänen angewandt. Das Puddeleisen, welches mit Schlacken vermischt ist und wovon die Schlackentheile beim Feilen oder Drehen abgesondert werden, wendet man in kleinen Stücken an. Ist die Kupferlösung frei von überschüssiger Salzsäure, so bildet sich kein Chlorür, besonders wenn zugleich Wärme vermieden wird. Wenn die Farbe der Flüssigkeit ausweist, dass das Kupfer beinahe ausgefällt ist, wird die Kupferchloridlösung erneuert oder krystallisirtes Kupferchlorid zugesetzt. Wenn dann auch in gelinder Wärme kein Kupfer mehr gefällt wird, so lässt man das Gemisch noch 24 Stunden stehen, um sicher zu sein, dass alles Eisen aufgelöst worden ist *). Man hat nun zwei Wege zu wählen.

---

*) Die Anwendung von Kupferchlorid zur Entdeckung eines Kohlenstoffgehaltes in Metallen ist von grossem Werthe. So ist es

Digitized by Google

1) Bei geschmeidigem Eisen, welches eine leicht verbrennliche Kohle absetzt, wird die Masse, so wie sie ist, abfiltrirt. Die Filtrirung geschieht nicht durch Papier in einem gewöhnlichen Trichter, sondern in einem weiten Rohre von Glas, welches an einem Ende etwas ausgezogen ist. In das ausgezogene Ende wird ein Pfropf von reinem Platinschwamm eingesetzt, der vorher mit Schwefelsäure ausgekocht, gewaschen und geglüht worden ist. Auf diesen bringt man in das Rohr die Masse, und nachdem die Flüssigkeit durchgelaufen und Alles in das Rohr eingespült worden ist, wird sie gewaschen, erst mit Wasser, dann mit Salzsäure und am Ende wieder mit Wasser. Die Masse wird in dem Rohre getrocknet, was langsam geschieht, wenn man nicht eine Vorrichtung hat, um das Rohr mittelst Korken in einem Metallgefäss zu befestigen, welches zur Aufnahme der Korke mit Oeffnungen versehen ist. In dieses Gefäss wird dann Wasser gegossen, so dass das Rohr davon bedeckt wird, und das Wasser zum Kochen gebracht, während Luft mit Hülfe eines Saugapparats durch das Rohr geleitet wird.

Das Rohr wird nun herausgenommen, mit dünnem Blech von Eisen oder Platin umwickelt und die Masse in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt, wobei das Kupfer und die Kohle oxydirt werden. Das Gas, welches man über die glühende Masse hat streichen lassen, leitet man durch Chlorcalcium, fängt es dann über Quecksilber auf und bestimmt den Kohlensäuregehalt

---

z. B. schwer, einen Gehalt an Kohlenstoff im Kupfer zu entdecken, weil sowohl Salpetersäure als auch ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali die Kohle mit dem Kupfer oxydirt. Aber wenn das Kupfer mit Salzsäure und Kupferchlorid behandelt wird, so bleibt die Kohle zurück, nachdem sich das Kupfer zu der schwarzen intermediären Chlorverbindung aufgelöst hat. Karsten hat mir mitgetheilt, dass er auf diese Weise Kohle in mehreren Proben des im Handel vorkommenden Nickels gefunden habe, so wie auch in mehreren Hüttenproducten, z. B. im Kupferrohstein. In einer Eisensau, welche sich bei der Zugutemachung des Eisens aus einer alten Schlakkenhalde gebildet hatte und welche silberweiss war, von blättrigem Bruch und von 7,17 spec. Gew., fand er 1,891 Kohle, 8,871 Silicium mit geringen Mengen von Schwefel, Aluminium u. s. w. und 87,623 p.C. Eisen.

Digitized by Google

darin nach der Vorschrift, welche ich in meinem *Lehrbuche der Chemie, 3. Aufl. Bd. VII. S. 628—629*, gegeben habe.

2) Beim Gusseisen, welches bedeutende Mengen von Graphit zurücklässt, ist es nicht möglich, auf diese Weise die Kohle zu verbrennen. Deshalb wählt man hier folgenden Ausweg: Nachdem das Eisen sich aufgelöst hat, digerirt man die rückständige Masse mit Salzsäure und Kupferchlorid, bis sich das Kupfer aufgelöst hat und nur noch Kohle, Kieselerde u. s. w. übrig sind, ein Ausweg, der auch beim geschmeidigen Eisen in Anwendung gebracht werden kann. Dann wird die Masse in den eben erwähnten Filtrir-Apparat gebracht, von Kupferchlorid mit Salzsäure und von Salzsäure mit Wasser abgewaschen und darauf das Rohr auf die angeführte Weise getrocknet.

Die Kohlenmasse, welche nun zurückbleibt, besteht aus Graphitblättchen und Kohle, die mit dem Eisen chemisch verbunden gewesen war und durch die Verbindung des Eisens mit Chlor abgeschieden wurde. Diese Kohle ist nicht reine Kohle; in dem Augenblicke, worin sie abgeschieden wurde, verbindet sich wenigstens ein Theil davon mit den Bestandtheilen des Wassers. Wenn daher diese Masse der trocknen Destillation im luftleeren Raume unterworfen wird, so liefert sie Producte der trocknen Destillation; es ist also nicht möglich, sie durch Trocknen bei + 100° in atmosphärischer Luft oder bei noch höherer Temperatur in Wasserstoffgas in dem Zustande zu bekommen, dass ihr Verlust beim Brennen in einem offenen Gefäss den Kohlenstoffgehalt mit einiger Zuverlässigkeit ausweise. Zu diesem Zwecke muss sie in Sauerstoffgas verbrannt werden, was in demselben Rohre auf gleiche Weise wie mit dem Kupfergemisch geschieht. Das Gas wird von der Kohle durch ein Rohr mit Chlorcalcium geleitet und dann über Quecksilber aufgefangen. Aber dass auf diese Weise auch der Graphit verbrenne, grenzt an das Unmögliche; man unterbricht daher die Operation, nachdem das Glühen in Sauerstoffgas eine Weile fortgedauert hat. Man hat nun eine Masse, die aus Kohle und unverbrennlichen Stoffen besteht, welche durch anhaltendes Brennen im offenen Platintiegel bei völligem Rothglühen von Kohle befreit werden können, wobei dann der Verlust den Kohlenstoffgehalt richtig ausweist. Der Platinschwamm, in dessen Theile sich Kohle eingehüllt hat, wird auch hineingelegt. Da-

Digitized by Google

her muss er vorher gewogen werden, um sein Gewicht dann abrechnen zu können. Wenn dieser Verlust dem Kohlengehalte zugerechnet wird, welcher aus dem erhalten wird, welchen Kali aus dem aufgesammelten Sauerstoffgas aufgenommen hat, so bekommt man den Kohlengehalt und einen ungefähren Begriff von dem, welcher mit dem Eisen chemisch verbunden und wie viel als Graphitblättchen im Gusseisen eingeschlossen war. Genau wird das Resultat nicht, weil etwas von den Blättchen im Sauerstoffgas oxydirt wird.

Man kann auch die von Gusseisen zurückbleibende Kohle mit chlorsaurem Kali und Kochsalz verbrennen, nach Art einer organischen Analyse, wobei der ganze Gasgehalt über Quecksilber aufgesammelt wird. Aber die Verbrennung des Graphits geschieht langsam und glückt auf diese Weise nicht immer sicher.

Der verbrannte Rückstand von Stabeisen besteht aus Kupferoxyd und Kieselsäure, so wie auch, wenn Puddeleisen analysirt wird, aus aller der Schlacke, welche dieses einschliesst und wovon ein Theil schon während der Operation zersetzt worden ist. Das Kupferoxyd wird in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst, wobei die Kieselerde und das Unzersetzte von der Schlacke zurückbleibt, woraus dann die Kieselerde mit kochendem kohlensaurem Kali oder Natron ausgezogen wird. Die Schlacke wird so leicht durch Säuren zersetzt, dass man, nach Svanberg's Versuchen, ihren Gehalt in einem damit gemischten Eisen auf keine andere Weise richtig bestimmen kann, als durch Vergleichung der Menge des Wasserstoffgases, die es weniger als reines Eisen entwickelt.

Der durch Verbrennung von Kohle befreite Rückstand von Gusseisen wurde mittelst Fluorwasserstoffsäure oder durch Glühen mit kohlensaurem Alkali analysirt. Wenn das Gusseisen auch Schlackentheile enthält, so kann man hier damit anfangen, die freie Kieselsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron auszuziehen. Bei allen diesen Versuchen ist es recht schwierig, die Kieselerde aus der eingemischten Schlacke zu scheiden, denn das, was von der Schlacke zersetzt wird, lässt Kieselerde übrig, die dem Eisen angehört zu haben scheint, und ein Theil von der Kalkerde der Schlacke wird mit dem Kupferchlorür in der Salzsäure aufgelöst.

Digitized by Google

Es verdient versucht zu werden, nach dem Ausziehen des Eisens mit Kupferoxyd aus dem gewaschenen Kupfergemisch, die Kieselerde, welche sich in Gestalt von Silicium auf Kosten des Kupfers oxydirt hat, mit kochendem kohlensaurem Natron auszuziehen. Ein solcher Versuch ist noch nicht angestellt worden.

Der Schwefel wird im geschmeidigen Eisen und im Gusseisen entdeckt und seiner Menge nach auf die Weise bestimmt, dass man z. B. 10 Grammen Eisen in Salzsäure auflöst in einem passenden Gasentwickelungsapparate, aus dem das Gas durch ein Absorptionsrohr der Art geleitet wird, wie es Liebig zur Sättigung des Alkohols mit Chlorgas beschrieben hat, in welches man eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die mit Ammoniak vermischt ist, gegossen hat. Gegen das Ende wird Wärme angewandt, um die Einwirkung der Säure auf das Eisen zu vollenden. Bei langsamer Gasentwickelung wird aller Schwefelwasserstoff von der Flüssigkeit eingesogen, die jedoch auch von schwefelfreiem Eisen einen schwarzen Niederschlag von Kohlensilber absetzt, herrührend von der Kohle, die bei der Auflösung mit dem Wasserstoff weggeht. Der schwarze Niederschlag wird abgeschieden und mit Salpetersäure behandelt und, nachdem er völlig aufgelöst worden ist, das Silber durch Salzsäure ausgefällt, so wie die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Die filtrirte Lösung wird auf einen möglichen Gehalt an Arsenik geprüft, der jedoch gewöhnlich ungelöst bleibt in Gestalt von Arsenikeisen, gleichwie der Phosphor in Gestalt von Phosphoreisen zurückbleibt.

Die Eisenlösung, welche sich bei dem Versuche gebildet hat, wird von dem Ungelösten abfiltrirt und dieses wohl ausgewaschen. Das Durchgegangene wird mit Salpetersäure gekocht, was jedoch eine unsichere Oxydations-Methode ist, oder besser durch im Ueberschuss hineingebrachtes Chlorgas in Chlorid verwandelt, und darauf das Eisenoxyd durch fortgesetzte Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd ausgefällt. Die Lösung wird abfiltrirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und das Zurückbleibende mit Alkohol von 0,86, welcher das Chlorblei ungelöst zurücklässt und die Salze von Alkali, Kalkerde, Mangan, Kobalt, Nickel u. s. w. aufnimmt, im Fall sie vorhanden sind, welche dann nach gewöhnlichen Vorschriften aufgesucht

Digitized by Google

und von einander geschieden werden. In dem Niederschlage mit dem kohlensauren Bleioxyd sucht man Titanoxyd, Manganoxyd und Thonerde. Wenn die Oxydirung des Eisens mit Chlor geschieht, so wird das Manganoxyd durch das kohlensaure Bleioxyd ausgefällt, aber das Oxydul bleibt in der Lösung, wenn Salpetersäure angewandt worden war.

Was Salzsäure von dem Eisen ungelöst zurücklässt, wird mit Salpeter und kohlensaurem Natron gemischt und im Silbertiegel bis zur völligen Oxydation geglüht. In der mit Salpetersäure gesättigten und zur Abscheidung der Kieselsäure abgedunsteten Lösung der Salzmasse sucht man Arseniksäure, Phosphorsäure, Vanadinsäure, Titansäure, die hauptsächlich mit der Kieselerde zurückgeblieben sind, Molybdänsäure u. s. w.

XXIII.
Arsenikgehalt des Roheisens.

Mit Beziehung auf die in d. Journ. mitgetheilten Versuche von Schafhäutl über den Arsenikgehalt des Eisens theilen wir nachträglich eine Bemerkung von Wöhler (*Ann. d. Pharm. Bd. XXXI. S. 95*) über denselben Gegenstand mit.

In dem Roheisen, sagt der Verf., scheint häufiger Arsenik vorzukommen als man vermuthet, selbst wenn das Eisen aus Erzen gewonnen ist, in denen sich das Arsenik nicht direct nachweisen lässt. Bei der Analyse ist es leicht zu übersehen, weil man es vielleicht nicht immer da sucht wo es ist. Bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure geht es nicht mit dem Wasserstoffgase weg, auch geht es nicht in die Auflösung, sondern bleibt wahrscheinlich als arseniksaures Salz in dem schwarzen Rückstande, der aus Kohle, Kieselerde u. s. w. besteht. Durch kaustische Kalilauge oder durch Ammoniumsulfhydrat lässt es sich leicht ausziehen. Aus letzterem wird es durch Säuren als Schwefelarsenik gefällt. Die Kalilösung kocht man mit Ammoniumsulfhydrat und fällt dann ebenfalls durch verdünnte Schwefelsäure. Sehr oft hinterlässt dieses Schwefelarsenik bei der Destillation in einer Glasröhre einen schwarzen Rückstand, der Schwefelmolybdän ist. Ich habe auf diese

Digitized by Google

Weise Arsenik in vier Roheisensorten von verschiedenen Hütten gefunden.

XXIV.
Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Von

A. DUPRÉ.

(Im Auszuge aus den *Ann. d. chim. Avril 1840.*)

Es gelang mir auf folgende Weise, Verbindungen von Schwefel und Phosphor in bestimmten Proportionen zu erhalten.

Ich bringe eine hinreichende Menge Steinöl in ein trocknes Glas, setze dasselbe sodann auf die eine Schale einer Wage und setze dieselbe durch Gewichte, welche auf die andere Schale gesetzt werden, in Gleichgewicht. Es wird sodann frisch geformter und mit Fliesspapier abgetrockneter Phosphor in das Steinöl gebracht, und die dadurch entstehende Gewichtszunahme giebt das Gewicht des Phosphors. Ich wäge sodann für sich die Menge des mit dem Phosphor zu verbindenden Schwefels und bringe denselben ebenfalls in das Gefäss. Der Schwefel wird in frischgeschmolzenen Stücken angewandt. Um die Verbindung zu bewirken, wird das Gefäss erwärmt. Die Verbindung erfolgt ohne Detonation und ohne Zersetzung des Steinöls. Terpentinöl dagegen erleidet eine Veränderung. Der erhaltene Schwefelphosphor ist klar, halbdurchsichtig und hellgelb.

Um die Verhältnisse zu bestimmen, welche die schmelzbarsten Verbindungen liefern, stellte ich drei Verbindungen dar, welche auf 1 At. Schwefel 1, 1½ und 2 At. Phosphor enthielten. Durch eine zuerst langsame und nachher rasche Abkühlung bis zu — 4° wurde keine derselben fest. Die dritte war völlig flüssig, die zwei anderen enthielten durchsichtige hellgelbe, spaltbare und bei 80° schmelzbare Krystalle, welche einen besondern Schwefelphosphor darstellten. Nach Abscheidung derselben analysirte ich die beiden ersten Flüssigkeiten und fand sie zusammengesetzt wie die dritte.

Aus allen meinen Versuchen glaube ich schliessen zu dürfen, dass Phosphor und Schwefel sich in zwei Verhältnissen

verbinden können, zu einem Protophosphür und einem Perphosphür.

Perphosphür. Diese Verbindung ist flüssig, halbdurchsichtig, hellgelb, an der Luft rauchend, weniger aber als der Phosphor bei niedriger Temperatur, leichter entzündlich als letzterer, im Dunkeln an der Luft leuchtend. Sein spec. Gew. ist 1,80. Es hängt sich leicht an Filtrirpapier und andere Körper an, die dadurch leuchtend werden. Es verbrennt leicht, erzeugt dabei eine starke Hitze, ein schönes Licht und verwandelt sich in Phosphorsäure und schweflige Säure.

Längere Zeit einer Temperatur von —19°C. ausgesetzt, wird die Verbindung fest. Um sie aber wieder zu schmelzen, bedarf man einer Temperatur von + 5 bis 6° C., so dass der Schmelzpunct und der Erstarrungspunct ungewöhnlich weit von einander liegen.

Mit Wasser zusammengebracht, macht der Schwefelphosphor dasselbe milchicht, selbst wenn es luftfrei ist. Diess geschieht besonders leicht bei höherer Temperatur, z. B. bei 60—80°. Die im Wasser suspendirte weisse Substanz ist noch nicht gehörig untersucht.

Die Bereitung des Perphosphürs ist bereits angegeben. Man wendet 2 Th. Phosphor gegen 1 Th. Schwefel an und presst das Product nach dem Erkalten durch Leder, um die Unreinigkeiten zu entfernen. Wenn Phosphor und Schwefel rein und genau in dem Verhältnisse von 2 × 196 : 201 abgewogen worden sind, ist diess überflüssig. Die Verbindung muss unter Steinöl aufbewahrt werden.

Die Zusammensetzung des Perphosphürs ist natürlich P_2S.

Protophosphür. Die Verbindung ist fest bis etwa 80° C. Bei 100° ist sie noch nicht vollkommen flüssig. Sie ist durchsichtig, hellgelb, krystallisirt leicht und besitzt ein spec. Gew. = 2,02. So oft man sie schmilzt und erkalten lässt, kann man sie durch einen leichten Schlag in Bruchstücke trennen, die krystallinische Flächen besitzen. An der Luft raucht sie wenig, sie leuchtet im Dunkeln, aber weniger als Phosphor. Bei 100° entzündet sie sich noch nicht. Sie ist ohne Wirkung auf Wasser.

Das beste Mengenverhältniss zur Darstellung ist 1 Theil Schwefel und 1½ Th. Phosphor; wendet man mehr Schwefel

Digitized by Google

an, so erhält man die Verbindung weniger gut krystallisirt, besonders wenn die Abkühlung nicht sehr langsam ist. Die Krystalle werden wiederholt mit Fliesspapier abgetrocknet, um das Perphosphür abzusondern.

Die Zusammensetzung wurde durch Oxydation mit Salpetersäure und Fällung der Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefunden = PS_3.

XXV.
Literarische Nachweisungen.

Ann. der Phys. Von Poggendorff. 1840. 7.

Ueber die Zusammensetzung des Magnetkieses. Vom Grafen Schaffgotsch.

Ueber das Vermögen der verschiedenen Salze, Wasser aus der Atmosphäre anzuziehen. Von H. v. Blücher.

Ueb. eine Verbrennungserscheinung der fetten Oele. V. Demselben.

Ueber das Schwefelwasserstoffgas der artesischen Brunnen in Westphalen.

Repert. der Pharm. V. Buchner. Bd. XXI. Heft 3.

Ueber Darstellung des Morphiums. Von Mohr.

Untersuchung der Samen von Citrus medica und Citrus Aurantium. Von Bernays.

Untersuchung d. Semina Digitariae sanguinalis. V. Schlesinger.

Archiv d. Pharm. Von Brandes u. Wackenroder. Juli 1840.

Ueber die Zersetzung der Benzoësäure durch Chlor und Brom. Von Dr. Herzog.

Ueber Pelouze's grüne Verbindung des Cyans mit Eisen. Von Jonas.

Ueber Darstellung der Aepfelsäure. Von Bley.

Dasselbe. August.

Ueber den Einfluss des Kalkes bei der Darstellung des Zuckers. Von J. H. F. Lohmann.

Bemerkungen üb. Kürbis- u. Runkelrübenzucker. Von Bley.

Zur Kenntniss des Alkornin. Von C. Frenzel.

Digitized by Google

Bemerkung über die Destillation des Jodkalium-Quecksilberjodids. Von R. Brandes u. Böhm.

Dasselbe. Sept.

Ueber den Wassergehalt der krystallisirten Citronensäure. Von H. Wackenroder.

Ueb. das Guajakholz u. die darin vermuthete Benzoësäure. Von Jahn.

Ueber die in der Keuperformation bei Kutzleben (Reg. Bez. Erfurt) vorkommende Kohle. Von Frenzel.

Ann. der Chem. u. Pharm. Von Wöhler und Liebig. Juli 1840.

Ueber Verhalten und Zusammensetzung einer Reihe von fetten Körpern.

Ueber die Zusammensetzung und die Destillationsproducte d. Talgsäure. Von J. Redtenbacher.

Ueber Margarinsäure. Von Varrentrapp.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure und Oelsäure und die hierdurch erzeugten Producte. Von Bromeis.

Zusammensetzung des Chelidonins u. Jervins. Von H. Will.

Ueber die Darstellung d. Morphiums u. seiner Salze. V. F. Mohr.

Literatur.

Denkwürdigkeiten aus dem Leben Sir Humphry Davy's. Herausgegeben von seinem Bruder John Davy. Deutsch bearbeitet von Dr. C. Neubert. Eingeleitet von Dr. Rudolph Wagner. 1.—4. Bd. Leipzig, bei L. Voss. 1840.

Theorie des Pflanzenbaues, mit Beispielen aus der Erfahrung im Grossen erläutert und bestätigt. Eine Anleitung für Landwirthe, Forstmänner und Gärtner, die den möglichst höchsten Ertrag aus dem Boden ziehen wollen. Von Friedr. Schmalz. Königsberg 1840. Verl. der Gebr. Bornträger. 8. 187 S.

Der Chemismus in der thierischen Organisation. Physiologisch-chemische Untersuchungen der materiellen Veränderungen oder des Bildungslebens im thierischen Organismus, insbesondere des Blutbildungsprocesses, der Natur der Blutkörperchen und ihrer Kernchen. Ein Beitrag zur Physiologie u. Heilmittellehre. Gekrönte Preisschrift von Dr. F. E. Hünefeld, Prof. etc. Mit einer lithogr. Tafel. Leipzig 1840. F. A. Brockhaus. 8.

Das Laboratorium. 44. Heft. Weimar, L. I. Compt. 1840.

Digitized by Google

XXVI.

Ueber die chemischen Typen und die Wirkung der Alkalien auf die Essigsäure.

Von

J. DUMAS.

(Ann. d. chim. Jan. 1840. 73.)

In der Lavoisier'schen Theorie, mit welcher sich seit einigen Jahren die elektro-chemische Theorie verschmolzen hat, betrachtet man alle Verbindungen als aus zwei Molecülen oder zwei einander gegenüberstehenden Molecülärgruppen gebildet.

Lavoisier unterschied in jeder Verbindung das verbrennende und das verbrennliche Element, die elektro-chemische Theorie sieht in dem ersten einen negativen, in dem zweiten einen positiven Körper; es ist diess im Grunde die gleiche Ansicht.

Betrachtet man dagegen die chemischen Verbindungen als eben so viele Planetensysteme, deren Theilchen durch die verschiedenen Molecülärkräfte zusammengehalten werden, welche als Resultat die Verwandtschaft hervorbringen, so ist man nicht mehr genöthigt, die allgemeine Gültigkeit des Lavoisier'schen Gesetzes des Dualismus anzunehmen. Diese Theilchen können mehr oder weniger zahlreich, einfach oder zusammengesetzt sein; sie werden in der Constitution der Körper dieselbe Rolle spielen wie in unserm Planetensysteme die einfachen Planeten Mars und Venus, oder wie die zusammengesetzten: die Erde mit ihrem Monde, Jupiter mit seinen Trabanten.

Ersetzt man in einem solchen Systeme ein Theilchen durch ein andres von verschiedener Art, so wird sich nothwendig ein neues Gleichgewicht herstellen müssen. Der neue Körper wird dem ersten gleichen, oder sich mehr oder weniger durch seine äusseren Reactionen davon unterscheiden. Ist die Verschiedenheit gering oder ist keine Verschiedenheit vorhanden, so werden die beiden Körper dieselben chemischen Eigenschaften besitzen; ist sie beträchtlicher, so werden sie noch zu demselben mechanischen Systeme gehören, aber die chemische Uebereinstimmung wird schwieriger nachzuweisen sein.

Die Erfahrung kann uns lehren, ob in einer gegebenen Verbindung complexe Gruppen die Function von Elementen eingehen. Um darüber Gewissheit zu erhalten, bedarf es weiter nichts, als dass man an die Stelle jener Gruppen

Elemente kann treten lassen, ohne dass die allgemeine Constitution der Verbindung verändert wird. Auf diese Weise spielen wirklich gewisse organische Radicale in den Verbindungen, worin sie vorkommen, die Rolle von einfachen Elementen und können durch diese ersetzt werden.

Die Erfahrung kann uns ferner lehren, ob zwei Körper zu demselben chemischen Systeme gehören oder nicht, denn im ersten Falle müssen alle ihre äusseren Reactionen und ihre vorzüglichsten Metamorphosen *(dedoublements)* eine vollkommne Aehnlichkeit darbieten.

Ich übergehe hier, durch welche Versuche man beweisen könnte, dass zwei Körper noch zu dem nämlichen mechanischen Systeme gehören, obgleich sie sich von einander durch ihre chemischen Eigenschaften unterscheiden. Ich beschränke mich hier darauf, den hohen Werth derjenigen chemischen Eigenschaften in's Licht zu setzen, welche ich Fundamentaleigenschaften nenne und durch welche man beweisen kann, dass zwei dem Anscheine nach sehr verschiedene Körper noch zu demselben chemischen Typus gehören, d. h. dass sie aus einer gleichen Anzahl auf gleiche Weise verbundener Aequivalente bestehen.

Man wird später sehen, dass ich diese Regel nicht blos auf diejenigen Körper anwenden will, welche die gleiche Zahl einfacher Elemente enthalten. Es kann dieser Fall stattfinden, aber die Regel erstreckt sich auch über Körper, welche aus dieser Classe heraustreten, und sie hat vorzüglich die Verbindungen zu classificiren, welche bei einer wirklichen chemischen Aequivalenz *(équivalence)* diejenige Uebereinstimmung in den Reactionen zeigen, die man als die beste Anzeige einer ähnlichen moleculären Prädisposition betrachten kann.

Man versteht demnach unter Körpern von demselben chemischen Typus diejenigen, welche dieselben Fundamentalreactionen zeigen, ein Umstand, der sich nur bei Körpern findet, welche aus derselben Anzahl von Aequivalenten gebildet sind und die man für geeignet hält, zu beweisen, dass diese Aequivalente darin auf dieselbe Weise verbunden sind.

Diese allgemeinen Andeutungen genügen zu zeigen, welchen Zweck ich mir bei dem vergleichenden Studium der Essigsäure und der neuen Säure vorgesetzt habe, die man durch die Ein-

Digitized by Google

wirkung des Chlors auf die Essigsäure erhält. Die Untersuchungen, welchen ich sie unterworfen habe, hatten den Zweck, die gleiche Anordnung der Molecüle in beiden Verbindungen nachzuweisen und folglich darzuthun, dass sie zu demselben chemischen Typus gehören.

Vor zehn Jahren unterwarf ich zum ersten Male die reine Essigsäure der Einwirkung des trocknen Chlors und ich überzeugte mich, dass im Dunkeln keine Einwirkung zwischen beiden stattfinde. Im zerstreuten Lichte ist die Wirkung langsam, im Sonnenlichte sehr kräftig.

Die verschiedenen Producte sind sehr complicirt. Das eine derselben ist eine neue chlorhaltige Säure, die ich schon 1830 erkannte und analysirte, aber die unvollkommene Reinheit derselben hatte über ihre wahre Zusammensetzung Zweifel übrig gelassen, die durch ein genaueres Studium gerechtfertigt worden sind.

Unabhängig von der neuen Säure bildet sich immer eine grosse Menge Kleesäure. Die Flaschen, in welchen die Reaction vor sich geht, enthalten ein farbloses Gas, welches das Kalkwasser reichlich fällt, als ob es freie Kohlensäure wäre, aber der deutliche Geruch desselben nach Chlor-Kohlenoxydgas lässt darüber einigen Zweifel. Das Gas der Flaschen, in welchen die Wirkung vor sich gegangen ist, enthält also Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure oder Chlor-Kohlenoxyd, erstere ist vorwaltend.

Das flüssige oder feste Product enthält die neue chlorhaltige Säure, die Kleesäure und andere Substanzen, welche ich nicht hinreichend untersucht habe.

Die eine derselben ist eine nicht krystallisirbare Säure, die ich häufig unrein erhielt, aber niemals isoliren konnte. Sie bildet sich in Menge in denjenigen Flaschen, in welchen die Essigsäure vorwaltete.

Die andre ist auffallender und ähnelt ihren äusseren Eigenschaften nach der holländischen Flüssigkeit oder dem Chloroform, sie unterscheidet sich aber vollkommen davon. Man erhält sie selten, aber ich erhielt sie einige Male in grosser Menge. Es schien mir, dass sie sich im Allgemeinen in den Flaschen bildete, in welchen das Chlor fehlte, und wenn die Reaction bei zerstreutem Lichte vor sich ging.

Diese ätherische Flüssigkeit scheidet sich aus dem rohen

Digitized by Google

Producte der Reaction ab, wenn man dasselbe mit kohlensaurem Natron sättigt. Wenn sie nicht sogleich erscheint, so braucht man nur die neutrale Flüssigkeit zu destilliren und findet dann einige Spuren in den ersten Producten der Destillation.

Diese Substanz unterscheidet sich ganz bestimmt vom Chloroform, welches aus der chlorhaltigen Säure, von welcher die Rede war, entsteht, wenn man sie mit überschüssigen Alkalien behandelt. Ich habe diese Producte nicht weiter untersucht und enthalte mich aller Vermuthungen über die Art der Entstehung derselben *).

Wirkung der Alkalien auf die Essigsäure. Betrachtet man die Essigsäure als $C_2 O_4$, $C_2 H_2 H_6$, die Chloressigsäure aber als $C_2 O_4$, $C_2 H_2 Cl_6$, so folgt aus diesen Formeln, dass, wenn die Chloressigsäure $C_4 H_2 Cl_6 O_4$ unter dem Einflusse der Alkalien Kohlensäure $C_2 O_4$ und Chloroform $C_2 H_2 Cl_6$ liefert, die Essigsäure eine analoge Reaction geben muss, deren Resultat Kohlensäure $C_2 O_4$ und ein Kohlenwasserstoff $C_2 H_8$ sein wird.

Es gelang mir nach einigen Versuchen vollkommen, diese merkwürdige Reaction hervorzubringen. Man braucht nur 10 Gr. krystallisirtes essigsaures Natron mit 30 bis 40 Gr. Aetzbaryt zu mengen und das Gemenge in einer Retorte sehr gelinde zu erhitzen, um die Umbildung der Essigsäure in Kohlensäure und das Gas $C_2 H_8$ zu bewirken. Die Reaction ist vollkommen rein, der Rückstand bleibt völlig weiss, es entwickelt sich nicht die geringste Menge von Oel oder Essiggeist und kein Dampf, ausser Wasserdampf, welcher mit dem Gase entweicht.

Folgendes ist die eudiometrische Analyse des Gases:

Kohlenwasserstoff	32	31	30
Sauerstoff	91	86	84
Rückstand von der Detonation	59	55,5	54
Kali hinterliess	57	25,5	24.

---

*) Es folgt nun im Originale die Abhandlung über die Chloressigsäure, welche wir im Wesentlichen bereits im XVII. Bde. S. 202 d. J. mitgetheilt haben und deshalb hier weglassen und sogleich zum Schlusse der Abhandlung übergehen, welcher sich an die Bd. XVII. S. 210 mitgetheilte zweite Reihe von Formeln anschliesst. Die Atomgewichte sind in die bei uns gewöhnlichen umgeändert. (D. Red.)

Digitized by Google

Man hat demnach

Kohlenstoff	32	30	30
Wasserstoff	64	61	60.

Das Gas besitzt demnach die Zusammensetzung des Sumpfgases.

Um das Gas der essigsauren Salze in Menge zu erhalten, würde das beschriebene Verfahren zu kostspielig sein; ich bediente mich dazu einer andern Methode. Ich mengte mit einander 40 Th. krystallisirtes essigsaures Natron, 40 Th. Kali und 60 Th. gepulverten gebrannten Kalk. Die Anwesenheit der grossen Kalkmenge verhindert das Kali zu schmelzen und die Glasretorten anzugreifen, in welche man das Gemenge bringt. Dieses kann lange Zeit erhitzt werden, ohne dass die Retorten angegriffen werden, und man kann auf diese Weise leicht sehr grosse Mengen von künstlichem Sumpfgas erzeugen.

Hr. Persoz hatte schon die Umwandlung der Essigsäure der essigsauren Salze in Sumpfluft unter dem Einflusse einer Basis und der Wärme beobachtet. Nach seiner Meinung würde die Essigsäure zuerst Kohlensäure und Aceton liefern und durch die Reaction des Acetons auf das alkalische Hydrat eine neue Menge kohlensaures Salz und Sumpfluft entstehen.

Die Reaction würde sich auf folgende Weise ausdrücken lassen:

$$C_4 H_6 O_3, KO = CO_2, KO + C_3 H_6 O,$$
$$C_3 H_6 O + KO, H_2 O = CO_2, KO + C_2 H_8.$$

Man kann hieraus schliessen, dass ein ähnlicher intermediärer Zustand bei der Umwandlung der Chloressigsäure in Chloroform stattfinde, nach folgenden Formeln:

$$C_4 Cl_6 O_3, KO = KO, CO_2 + C_3 Cl_6 O,$$
$$C_3 Cl_6 O + KO, H_2O = KO\ CO_2 + C_2 Cl_6 H_2.$$

Während der neulichen Anwesenheit des Hrn. Kane in Paris haben wir einige gemeinschaftliche Versuche gemacht, um den Körper $C_8 Cl_6 O$ zu erhalten. Wir wirkten direct auf Aceton durch Chlor unter Einfluss des Sonnenlichts und einer Temperatur von 100°. Wir erhielten die Verbindung $C_3 H_2 Cl_4 O$, aber es gelang uns nicht, allen Wasserstoff zu ersetzen, doch hoffen wir diess noch zu erlangen.

Wirkung des Chlors auf das Sumpfgas. Betrachtet man

Digitized by Google

das Sumpfgas der essigsauren Salze als das Aequivalent des Chloroforms, so könnte man annehmen, dass es sich in die Reihe von Umwandlungen einfügen würde, die durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$C_2 H_8$	Sumpfgas,
$C_2 H_6 Cl_2$	chlorwasserstoffsaures Methylen,
$C_2 H_4 Cl_4$	gechlortes chlorwasserstoffs. Methylen,
$C_2 H_2 Cl_6$	Chloroform,
$C_2 Cl_8$	Chlorkohlenstoff.

Ich habe viele Versuche angestellt, um die Erzeugung dieser verschiedenen Körper zu beweisen. Man kann Chlor mit dem Gase der essigsauren Salze in allen Verhältnissen mengen, ohne dass eine unmittelbare Einwirkung erfolgt; aber 1 Vol. Gas der essigsauren Salze mit 3 Vol. Chlor gemengt, giebt bald, selbst im zerstreuten Lichte, eine heftige Explosion, wobei die Gefässe zerschlagen werden und Kohle sich abscheidet.

Mengt man das Gas mit einem gleichen Volumen Kohlensäure, so kann man das Chlor ohne Gefahr hinzubringen, die gemässigte Wirkung geht ohne Explosion vor sich und es bildet sich eine ölartige Flüssigkeit.

Das Verfahren, durch welches es am besten gelang, die ölige Flüssigkeit darzustellen, ist folgendes. Eine Flasche von 1 Litre Inhalt, mit dem Gase der essigsauren Salze gefüllt, wird mit einer Flasche von 3 Litre, welche Chlor enthält, durch eine enge, mit Thon befestigte gerade Röhre in Verbindung gesetzt, so dass die Hälse gegen einander gerichtet sind. Der Apparat wird in aufrechter Stellung der Sonne ausgesetzt und die Flasche mit dem Chlor nach unten gerichtet. Die Mengung geht sehr langsam vor sich und die Reaction erfolgt ganz allmählig. Es bildet sich eine grosse Menge einer öligen Flüssigkeit, die, nach dem Trocknen analysirt, folgende Resultate gab:

1)	0,962	gaben 0,011	Wasser	und 0,261	Kohlensäure.
2)	1,049	— 0,020	—	— 0,309	—
3)	0,732	— 0,017	—	— 0,219	—

Diess giebt in 100 Th.

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	7,5	8,1	8,2
Wasserstoff	0,1	0,2	0,2
Chlor	92,4	91,7	91,6
	100,0	100,0	100,0.

Digitized by Google

Betrachtet man den Wasserstoff als zufällig, so stimmen diese Analysen mit der Zusammensetzung des Chlorkohlenstoffes C_2Cl_8 überein, welcher giebt:

C_2	153,04	8,0
Cl_8	1770,56	92,0.

Ueberdiess besass die erhaltene Flüssigkeit alle Eigenschaften dieses Chlorkohlenstoffes, besonders wenn sie durch Rectification von den flüchtigen Antheilen gereinigt wurde, welche immer den Geruch des Chloroforms besassen.

Durch Vereinigung der Producte, welche von etwa 100 Litern des Gases der essigsauren Salze erzeugt worden waren, konnte ich mir eine hinreichende Menge der Flüssigkeit verschaffen, um daraus das Chloroform mit allen seinen Charakteren darzustellen und nachzuweisen, dass es sich beim Sieden mit einer weingeistigen Kaliauflösung in Chlorkalium und ameisensaures Kali zerlegen lasse.

Dagegen scheiterten alle Versuche, um das chlorwasserstoffsaure Methylen darzustellen, es mochte dabei gasförmiges Chlor, oder Antimonsuperchlorid, oder Phosphorchlorid angewandt werden. Das Gas blieb ohne Einwirkung, wenn es in der Wärme durch diese Substanzen geleitet wurde. Dasselbe fand bei dem Schwefelchlorid statt. Es wäre zu wünschen, dass neue Versuche in dieser Hinsicht angestellt würden.

Unter den unmittelbaren Folgerungen, welche man aus den angegebenen Thatsachen ziehen kann, ist gewiss eine der bemerkenswerthesten die durchgehende Analogie zwischen den Reihen der Essigsäure und der Benzoësäure. Das Sumpfgas entspricht in der That dem Benzin, es erzeugt sich unter denselben Umständen und spielt die gleiche Rolle.

Ich habe mich überzeugt, dass die Benzoësäure unter dem Einflusse des Chlors und des Sonnenlichts eine Chlorbenzoësäure liefert, die der Gegenstand einer besondern Abhandlung sein wird.

Auf diese Art kann man noch in vielen Puncten die vergleichende Uebersicht der Essigsäure- und Benzoësäurereihe vervollständigen, auf welche ich mich jetzt beschränken will. In der folgenden Abhandlung wird diese Vergleichung, wenn nicht eine grössere Ausdehnung, doch wenigstens eine vollständigere Anwendung auf die intermediären Gruppen erhalten.

Vergleicht man die rohen Formeln einiger Verbindungen

Digitized by Google

dieser so fruchtbaren Reihen, so erhält man folgende Resultate; z. B.:

Alkohol	$C_4 H_{12} O_2$	$C_{14} H_{16} O_2$	Benzoëalkohol (unbekannt),
Aether	$C_4 H_{10} O$	$C_{14} H_{14} O$	Benzoëäther (unbek.),
Aldehyd	$C_4 H_8 O_2$	$C_{14} H_{12} O_2$	Benzoylwasserstoff,
Essigsäure	$C_4 H_8 O_3$	$C_{14} H_{10} O_3$	Benzoësäure,
wasserhaltige Säure	$C_4 H_8 O_4$	$C_{14} H_{22} O_4$	wasserhalt. S.
Aceton	$C_3 H_6 O$	$C_{13} H_{10} O$	Benzon,
Sumpfgas	$C_2 H_8$	$C_{12} H_{12}$	Benzin,
Chloroform	$C_2 H_2 Cl_6$	$C_{12} H_6 Cl_6$	Chlorbenzin,
Ameisensäure	$C_2 H_2 O_3$	$C_{12} H_6 O_3$	Benzinsäure (unbek.),
Kohlensäure	$C_2 O O_3$	$C_{12} H_4 O_4$	unbekannt.

Man muss bei dieser Vergleichung berücksichtigen, dass 4 Vol. Sumpfgas $4 C H_4$ durch 4 Vol. Benzin $4 C_3 H_3$ repräsentirt werden, indem die physische Aequivalenz in gewisser Hinsicht eben so wie die chemische Aequivalenz ohne Einfluss ist auf die endliche und innere Zusammensetzung der Körper.

Jedermann weiss, dass man in der unorganischen Chemie die verschiedenen Verbindungen eines Metalles als zum nämlichen Typus gehörig betrachten kann und dass es nützlich ist, in gewisser Beziehung die Körper

$Ba O$, $Ba Cl_2$, $Ba S$, $Ba Cy_2$ u. s. w.

zusammenzustellen. Man weiss auch, dass es in anderer Hinsicht nicht minder wichtig ist, mit jedem derselben die entsprechenden Verbindungen

$Pb O$, $Pb Cl_2$, $Pb S$, $Pb Cy_2$ u. s. w.

zusammenzustellen.

Verfolgt man diese Vergleichung, so kommt man dahin, alle binären Zusammensetzungen, welche dieselbe Formel haben, in einer Tabelle mit doppeltem Eingange zusammenzustellen, die mit einem Blicke die vorhandenen Analogien übersehen lässt:

BaO, $BaCl_2$, BaS, $BaCy_2$ u. s. w.
SrO, $SrCl_2$, SrS, $SrCy_2$ u. s. w.
PbO, $PbCl_2$, PbS, $PbCy_2$ u. s. w.
CaO, $CaCl_2$, CaS, $CaCy_2$ u. s. w.
MgO, $MgCl_2$, MgS, $MgCy_2$ u. s. w.

Die verticalen Reihen, deren Glieder durch die Identität des nicht metallischen Elements zusammengehören, zeigen gemeinschaftliche Charaktere von höchster Wichtigkeit. Die horizontalen Reihen, welche durch die Identität des nicht metallischen Elements charakterisirt sind, besitzen ebenfalls gemeinschaftliche Eigenschaften, die wenigstens in einigen Fällen einen gleichen Werth besitzen.

Es ist klar, dass man die nämlichen Umstände in der organischen Chemie wiederfindet, und die beiden Reihen, welche uns beschäftigen, können in folgender Weise geschrieben werden:

$$\begin{matrix} C_4\,H_6 & C_4\,H_6 & C_4\,H_6 & \\ H_6, & Cl_6, & O_3 \text{ u. s. w.} & \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_2\,H_2 & C_2\,H_2 & C_2\,H_6 & C_2\,O \\ H_6, & Cl_6, & O_3, & O_3 \text{ u. s. w.} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_{14}H_{10} & C_{14}H_{10} & C_{14}H_{10} & \\ H_6, & Cl_2, & O_3 \text{ u. s. w.} & \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_{12}H_6 & C_{12}H_6 & C_{12}H_6 & C_{12}H_4O \\ H_6, & Cl_6, & O_3, & O_3 \text{ u. s. w.,} \end{matrix}$$

was wiederum auf die Vermuthung führen würde, dass die Reihe der Ameisensäure einen Körper C_2H_2, und die Benzinreihe einen Körper $C_{12}H_6$ enthalten könne, welche beide dem Körper N_2 im Ammoniak und seinen Aequivalenten

$$\begin{matrix} N_2 & N_2 \\ H_6 & O_3 \end{matrix}$$

entsprechen würden.

Man wird also darauf geführt, in der unorganischen Chemie alle Körper, welche aus derselben Zahl chemischer Aequivalente auf dieselbe Weise zusammengesetzt sind, als zu einem chemischen Typus gehörig, zusammenzustellen. Es kommt nicht darauf an, ob diese Körper aus demselben Metalle mit verschiedenen Metalloïden, oder aus demselben Metalloïde mit verschiedenen Metallen verbunden bestehen. In dem einen wie in dem andern Falle wird die Vergleichung dieser Körper und ihre Vereinigung in eine Gruppe der Wissenschaft förderlich sein.

Digitized by Google

Es ist genau derselbe Fall in der organischen Chemie. Man nehme als Ausgangspunct $C_2 H_2$ und verbinde ihn nach einander mit H_6, Cl_6, O_3 u. s. w., oder man nehme H_6 und vereinige diess mit $C_2 H_2$, $C_{12} H_6$ u. s. w.; im ersten wie im zweiten Falle wird man Gruppen von Körpern erhalten, die durch eine Menge gemeinschaftlicher Eigenschaften verbunden sind und die alle zu einem weiten chemischen Typus gehören, der sich wieder in besondere Reihen theilt, welche sich auf die eine oder die andere der angegebenen Grundlagen stützen.

Gewiss wird die Anordnung der organischen Verbindungen in solchen Gruppen, welche sich auf genaue Versuche stützen, die wirkliche *natürliche Classification* dieser Körper geben, und die Erörterung ihrer Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten wird die Entstehung einer *vergleichenden* Chemie zur Folge haben.

Die Chemiker werden, wie ich hoffe, bald sich überzeugen, welchen Vortheil ein solches Experimentalstudium der organischen Chemie gewähren muss, dessen Zweck ist, den Grund für eine wahre vergleichende Chemie zu legen; sie werden finden, welchen Werth dasselbe einer Menge von Details geben kann, die bis jetzt unbekannt oder unbeachtet geblieben sind, und wie es zu einer systematischen und sichern Classification aller Körper führen kann, welche die Wissenschaft besitzt.

XXVII.

Wirkung des Chlors auf das Sumpfgas.

Von

MELSENS.

(Ann. de chim. Mai 1840.)

Die Identität des Sumpfgases und des aus den essigsauren Salzen dargestellten Gases ist von Dumas und Persoz angenommen, aber nicht direct bewiesen worden; die Wirkung des Chlors auf das Sumpfgas und die Erzeugung eines Chlorkohlenstoffes $C_2 Cl_8$, welcher mit dem von Dumas aus dem Gase der essigsauren Salze erhaltenen identisch ist, heben jeden Zweifel an der Identität beider Gase. Das Sumpfgas wurde

Digitized by Google

mit Kali gewaschen, worauf sich, abgesehen von den Beimengungen, Wasserstoff und Kohlenstoff in dem Verhältnisse von 2 : 1 darin fanden.

Bei der Einwirkung des Chlors nach der Methode, welche von Dumas angewandt worden, bildete sich ein öliger Körper und eine gewisse Menge kleiner sternförmig gruppirter Krystalle, wie bei dem Gase aus den essigsauren Salzen. Die Menge reichte nicht zur Analyse hin. Sie sind unlöslich in Wasser und etwas weniger flüchtig als der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$. Wenn man den letztern durch Destillation vom Wasser trennt, so überziehen sie den Hals der Retorte. Die Analyse des öligen Körpers wurde, nachdem er rectificirt worden war, mit Kupferoxyd ausgeführt.

0,723 gaben 0,208 Kohlensäure und 0,011 Wasser, oder

Kohlenstoff	7,96
Wasserstoff	0,17.

Die Bestimmung des Chlors, mit einer sehr kleinen Menge Substanz angestellt, gab etwas mehr als 90 p. C. Chlor. Diese Resultate entsprechen der Formel $C_2 Cl_8$. Siedepunct, Ansehen, Geruch und Geschmack stimmen völlig mit denen der aus dem Gase der essigsauren Salze erhaltenen Verbindung überein.

XXVIII.

Ueber die Einwirkung der Alkalien auf die Alkohole und verwandte Verbindungen. (Zweite Abhandlung, über die chemischen Typen.)

Von

J. DUMAS und J. S. STASS.

(Ann. de chim. Fevr. 1840.)

Um die organischen Substanzen in eine gewisse Anzahl allgemeiner Typen zu ordnen und aus dieser Classification einen unmittelbaren Nutzen zu ziehen, muss man die Wirkung einiger energischen Körper auf die zusammenzustellenden Substanzen vergleichen. Auf diese Weise gelangt man dahin, die Richtigkeit der schon gemachten Zusammenstellungen zu erweisen und die etwa begangenen Irrthümer zu entdecken.

Digitized by Google

Die gegenwärtige Abhandlung hat zum Zwecke, die Wirkung des Kalihydrats auf die Alkohole und ihre vorzüglichsten Aetherarten kennen zu lehren. Sie bietet den Chemikern ein neues und einfaches Verfahren dar, um sich in vielen Fällen die einem gegebenen Alkohol entsprechende Säure zu verschaffen.

Es wäre sehr zu wünschen, dass auch das umgekehrte Problem gelöst werden könnte und dass es möglich wäre, eine gegebene Säure in ihren Alkohol zu verwandeln. Die Lösung dieses wichtigen Problems lässt sich in gegenwärtigem Augenblicke auf keine Weise voraussehen; sollte sich dieselbe aber darbieten, so würde sie die organische Chemie zu einer ungeahneten Entwickelung führen.

In der That, eine Säure erscheint uns im Allgemeinen wie ein isolirtes Wesen in der Reihe der organischen Verbindungen, ihre ganze Geschichte, deren Interesse allein in ihren Beziehungen zu den Basen, besonders den unorganischen, besteht, steht vereinzelt *(constitue un hors-d'oeuvre)*.

Ein Alkohol dagegen ist der Mittelpunct einer zahlreichen Familie, er nimmt denselben Platz ein wie ein wasserhaltiges Metalloxyd in der Mineralchemie.

Die Entdeckung oder Nachweisung eines Alkohols bereichert die organische Chemie mit einer Reihe von Producten, analog derjenigen, welche in der Mineralchemie die Entdekkung eines neuen Metalles mit sich führt. Daher die Wichtigkeit, welche sich an eine Beobachtung dieser Art knüpft. Wie gering ist dagegen das Interesse an der Entdeckung einer neuen organischen Säure; ist sie einmal analysirt und charakterisirt, so ist ihre Geschichte fast vollendet.

Alles, was dazu führen kann, die Ueberführung eines Alkohols in seine Säure und einer Säure in ihren Alkohol zu erleichtern, ist deshalb von der grössten Wichtigkeit, und da man jetzt mehrere Mittel kennt, um einen Alkohol in seine Säure zu verwandeln, so würde die Entdeckung eines Verfahrens, um eine Säure in den ihr entsprechenden Alkohol zu verwandeln, unter den wünschenswerthen Entdeckungen in der organischen Chemie den höchsten Rang einnehmen.

Wir sind weit entfernt, zu glauben, dass jeder organischen Säure ein Alkohol mit seinen zugehörigen Verbindungen ent-

Digitized by Google

sprechen müsse, gewiss ist es aber bei sehr vielen der Fall. Es würde eine eben so leichte als überflüssige Sache sein, eine vollständige ideale Uebersicht der in dieser Art möglichen Verbindungen aufzustellen, man braucht nur in der wasserhaltigen Säure O_2 durch H_4 zu ersetzen, um die Formel des der Säure entsprechenden Alkohols zu erhalten. Eine solche Arbeit würde nur dann Werth besitzen, wenn sie von gehörig motivirten Analogien geleitet würde, so dass man ihre Aufstellungen als einigermaassen wahrscheinlich ansehen könnte.

Auf diese Weise sind wir bemüht gewesen, allerdings nicht in der Meinung, dabei jeden Irrthum vermieden zu haben, am Schlusse dieser Abhandlung die vorzüglichsten Säuren mit den ihnen entsprechenden Alkoholen zusammenzustellen. Unser Zweck bei Aufstellung dieser Uebersicht ging dahin, die Aufmerksamkeit der Chemiker noch bestimmter auf die Wichtigkeit hinzulenken, welche wir der Entdeckung jedes neuen Alkohols beilegen, eine Entdeckung, die, wir wiederholen es, der eines neuen Metalles in der Mineralchemie entspricht und in der organischen Chemie eines der sichersten Mittel bietet, eine Menge bisher isolirter Verbindungen mit einem gemeinschaftlichen Mittelpuncte zu verknüpfen.

Wirkung der Alkalihydrate auf den Alkohol.

Die Wirkung des Sauerstoffes auf den Alkohol hat seit einigen Jahren die Ideen auf die Verknüpfung dieser Substanz mit der Essigsäure gelenkt. Man weiss, dass der Alkohol $C_4H_{12}O$ durch Verlust von H_4 und Aufnahme von O_2 an dessen Stelle sich vollständig in Essigsäure verwandelt. Alkohol und Essigsäure stehen demnach zu einander in dem Verhältnisse, dass der erstere 4 Vol. Wasserstoff enthält, welche in der letztern durch 2 Vol. Sauerstoff ersetzt sind.

Alkohol und Essigsäure sind zwei Körper, welche von einander durch Substitution abgeleitet werden können, indem man entweder 2 Vol. Sauerstoff in der Essigsäure durch 4 Vol. Wasserstoff ersetzt, wodurch der Alkohol wieder hergestellt werden würde, oder indem man die 4 Vol. Wasserstoff des Alkohols durch 2 Vol. Sauerstoff ersetzt, wodurch Essigsäure entsteht. Man kann hieraus schliessen, dass Alkohol und Essigsäure äquivalente Körper sind. Die Leichtigkeit, mit wel-

Digitized by Google

cher der Alkohol sich in Säure verwandelt, und viele andere Umstände, die hier nicht erwähnt zu werden brauchen, haben zu der Vermuthung geführt, dass Alkohol und Essigsäure zu demselben allgemeinen Typus gehören.

Um nun zu erkennen, welches die Wirkung der Alkalien auf den Alkohol sein müsse, war folgende Vergleichung nothwendig:

Die Chloressigsäure $C_4 H_2 Cl_6 O_4$ verwandelt sich unter dem Einflusse der Alkalien in Kohlensäure $C_2 O_4$ und in Chloroform $C_2 H_2 Cl_6$.

Die Essigsäure giebt unter dem Einflusse der Alkalien C_2O_4 und Sumpfgas $C_2 H_2 H_6$ oder $C_2 H_8$.

Der Alkohol seinerseits muss unter dem Einflusse der Basen zwei leicht vorauszusehende Körper geben, den einen der Kohlensäure entsprechend, nämlich Formylaldehyd $C_2 H_4 O_2$, und einen andern, der nichts anderes als Sumpfgas sein kann C_2H_8, welches ebenfalls der Kohlensäure $C_2 O_4$ entspricht. Man kann demnach sagen, dass 1 Aeq. Alkohol in 2 Aeq. Kohlensäure zerfällt, denn man hat

$$\text{Alkohol } C_4 H_{12} O_2 = C_2 H_8 + C_2 H_4 = C_2 O_4 + C_2 O_4$$
$$O_2.$$

Dasselbe gilt von der Essigsäure, welche geben würde:

$$\text{Essigsäure } C_4 H_8 O_4 = C_2 H_8 + C_2 O_4 = C_2 O_4 + C_2 O_4.$$

Diese Vergleichung zeigt, dass, wenn man Alkohol und Essigsäure als Körper des nämlichen Typus betrachtet, beide in gleicher Menge und gleicher Weise die Elemente des Sumpfgases enthalten. Aber in der Essigsäure ist das Sumpfgas mit den Elementen der Kohlensäure verbunden $C_2 O_4$, deren die Alkalien sich bemächtigen können. Im Alkohol dagegen sind die Elemente des Sumpfgases $C_2 H_8$ mit der Gruppe $C_2 H_4 O_2$ enthalten, welche der Kohlensäure entspricht und von welcher man annehmen darf, dass sie nicht saure Eigenschaften besitzt, denn sie stellt das Formylaldehyd dar.

Man sieht hieraus, dass der Alkohol zufolge der Theorie der Typen unter dem Einflusse der Alkalien sich des Sauerstoffes des Wassers bemächtigen muss, um Essigsäure zu bilden. Die Gruppe $C_2 H_4 O_2$, welche wir im Alkohol annehmen, verliert bei der Essigbildung H_4 und nimmt O_2 auf. Unter dem Einflusse der Alkalien muss dieselbe Gruppe H_4 verlieren, sie muss eine neue Menge Wasserstoff H_4 entwickeln, indem sie

das Wasser zersetzt, und sich der zwei Atome Sauerstoff O_2 bemächtigen, welche dieses Wasser enthielt.

Liesse man Kaliumhydrür auf schwache Schwefelsäure wirken, so würde der Wasserstoff des Hydrürs sich entwickeln und mit ihm der Wasserstoff des zersetzten Wassers, während sein Sauerstoff mit dem Kalium eine Base bildet, die sich mit der Schwefelsäure vereinigt.

So muss, und zwar durch eine umgekehrte Wirkung, das Hydrür, welches wir im Alkohol annehmen, der Körper $C_2H_4O_2$ unter dem Einflusse einer wasserhaltigen Basis seinen Wasserstoff verlieren und Wasser zersetzen, um mit einer Quantität Sauerstoff O_2 Kohlensäure $C_2 O_4$ zu liefern, welche mit der Basis als Essigsäure $C_2 O_4$, $C_2 H_8$ verbunden bleibt.

Die Erfahrung bestätigt diese Voraussagen. Sie lässt nur noch übrig, ein Mittel aufzusuchen, um den Alkohol in Sumpfgas und Formylaldehyd zu zerlegen. Wir gehen jetzt zu den Versuchen über, durch welche es uns gelungen ist, den Alkohol in Essigsäure mittelst der wasserhaltigen Alkalien umzuwandeln.

Da wir es vortheilhaft fanden, bei Beobachtung der Wirkungen der Alkalien auf die Körper in Glasgefässen ein Gemenge von Kali und wasserfreiem Kalk anzuwenden, so bedienten wir uns bei den folgenden Versuchen eines Gemenges von gleichen Theilen bis zum Rothglühen erhitzten Kali's mit gepulvertem gebranntem Kalk. Das in der Hitze bereitete Gemenge wird beim Erkalten sehr hart und deshalb nach vorgängigem Pulvern angewandt. Da es weit weniger schmelzbar ist als das freie Kali, so greift es die Glasgefässe weniger an, und zwar um so weniger, je mehr man Kalk anwendet. Wir werden es *Kalikalk* nennen.

Benetzt man ein solches Gemenge mit absolutem Alkohol, so verbindet er sich sogleich damit unter Entwickelung von Wärme, man verjagt den überschüssigen Alkohol im Wasserbade, worauf ein fester, aus Kalk, Kali und Alkohol bestehender Rückstand bleibt. Wird dieser bei abgehaltener Luft mässig erhitzt, so entwickelt er, ohne zu schmelzen oder sich zu schwärzen, eine reichliche Menge Gas.

Dieses Gas ist Wasserstoffgas, wie folgende Analysen darthun.

Digitized by Google

	1)	2)	3)	4)
Gas	68	45	41,5	47,5
Sauerstoff	75,5	70	56,5	72,5
nach der Detonation	42	47	35,0	49,0
nach Einwirkung des Kali's	39	45	32,0	46,0.
Hieraus ergiebt sich:				
Wasserstoff	64	42	37	41
Kohlenwasserstoffgas	3	2	3	3.

Man sieht hieraus, dass das Gas, abgesehen von einigen Spuren von Kohlenwasserstoffgas oder Kohlenoxydgas, die sich immer bei Reactionen dieser Art bilden, wirklich Wasserstoffgas ist.

Der Rückstand von dieser Operation ist eine vollkommen weisse Masse, die, gepulvert und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, eine grosse Menge einer sauren Flüssigkeit liefert. Diese wurde mit Kali gesättigt und zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde nach Zusatz einer dem angewandten Kali entsprechenden Menge von Schwefelsäure destillirt. Die auf diese Weise erhaltene saure flüchtige Flüssigkeit wurde endlich über Bleisuperoxyd rectificirt, um sie von schwefliger Säure zu befreien.

So bereitet, besitzt die saure Flüssigkeit Geruch und Geschmack, so wie alle chemischen Eigenschaften der concentrirten Essigsäure. Es handelt sich dabei nicht etwa um ein zufälliges Product, die erhaltene Essigsäure erscheint der angewandten Alkoholmenge proportional. Um die Natur der Säure ausser Zweifel zu setzen, wurde sie mit Ammoniak neutralisirt und das Ammoniaksalz durch Doppelzersetzung in Silbersalz verwandelt, das in perlmutterglänzenden Schuppen niederfiel.

0,500 Gr. des Silbersalzes gaben bei der Verbrennung an der Luft 0,323 Silber.

6,800 Gr. gaben 0,137 Wasser und 0,410 Kohlensäure.

Hieraus ergeben sich folgende Zahlen:

		Ber.	Gef.
4 At. C	306,08	14,6	14,2
6 — H	37,5	1,8	1,9
3 — O	300,0	14,3	14,5
1 — Ag O	1451,0	69,3	69,4
	2094,58	100,0	100,0.

Es ist also erwiesen, dass das analysirte Salz essigsaures Silberoxyd war und dass der Alkohol sich unter dem Einflusse des Kali's in Wasserstoffgas und essigsaures Kali verwandelt, wie es die Theorie voraussagt.

Man begreift nun leicht, dass, wenn die Wirkung, statt sie nach vollendeter Umwandlung des Alkohols in Essigsäure zu unterbrechen, wie es geschah, bis zur Zersetzung des essigsauren Kali's selbst fortgesetzt worden wäre, dieses wiederum Sumpfgas und kohlensaures Kali geliefert haben würde.

Es sind demnach bei der Wirkung des Kali's auf Alkohol zwei wohl charakterisirte Epochen zu unterscheiden:

1) die Umwandlung des Alkohols in Wasserstoff und essigsaures Kali;

2) die des essigsauren Kali's selbst, vermöge der überschüssigen Basis, in Sumpfluft und kohlensaures Kali.

Man kann also nach Willkühr, je nach dem Zeitpuncte bei welchem man das Gas aufsammelt und je nach der Leitung des Feuers, reines Wasserstoffgas, reines Sumpfgas oder Gemenge von beiden erhalten.

Schon Liebig hat wahrgenommen, dass eine weingeistige Kaliauflösung beim Abdampfen an der Luft einen Rückstand hinterliess, welcher essigsaures Kali enthielt, aber er erkannte die Art der Bildung dieser Essigsäure nicht und hielt sie wahrscheinlich für das Resultat einer Oxydation des Alkohols auf Kosten des Sauerstoffes der Luft.

Wirkung der wasserhaltigen Alkalien auf Holzgeist.

Reiner Holzgeist wurde in eine tubulirte Retorte über das gepulverte Gemisch von Kali und Kalk gebracht. Bei vorsichtigem Erhitzen entwickelt sich bald Wasserstoffgas in Menge, wie folgende Analysen beweisen:

	1)	2)	3)	4)
Angewandtes Gas	34	34	60,5	51,5
Sauerstoff	42	38	56,5	67,5
nach der Detonation	24	20	26,5	42,5
Kalirückstand	22,5	18	25	41,0.
Hieraus folgt:				
Wasserstoff	36	36	60	50
Kohlensäure	1,5	2	1,5	1,5.

Digitized by Google

Als der Rückstand von diesen Versuchen mit Schwefelsäure übersättigt und einer gelinden Destillation unterworfen wurde, lieferte er eine an Ameisensäure sehr reiche Flüssigkeit. Es wird also der Holzgeist $C_2 H_8 O_2$, indem er H_4 verliert und 2 Aeq. Wasser O_2 entreisst, während der Wasserstoff entweicht, in Ameisensäure verwandelt, wie man nach den bei der Essigsäure erhaltenen Resultaten voraussehen konnte. Bei Anwendung von reinem Kali statt des mit Kalk gemengten erhielten wir ein viel reineres Wasserstoffgas.

	Angewandtes Gas	39,5
	Sauerstoff	50,5
	nach der Detonation	31,0
	Kalirückstand	31,0,
oder:	Wasserstoffgas	39,0.

Indessen hängt die Erzeugung dieses Gases mit einer complicirten Reaction zusammen, denn der Rückstand enthielt reichliche Mengen von kleesaurem Kali. In Wasser aufgelöst und mit Salzsäure übersättigt, gab er eine Lösung, die von Chlorcalcium stark gefällt wurde.

Es ist aber durch die Versuche von Péligot erwiesen, dass die Ameisensäure sich unter dem Einfluss des Kali's in Kleesäure umwandelt, Péligot hatte aber die dabei stattfindende Entwickelung von Wasserstoffgas nicht dargethan, weshalb wir diess übernahmen.

Als wir ein Gemenge von ameisensaurem Natron mit Barythydrat erhitzten, erhielten wir eine reichliche Gasentwikkelung, ohne die geringste Erscheinung von Dämpfen oder Färbung des Rückstandes. Dieses Gas gab folgende Resultate:

Angewandtes Gas	64	74	72
Sauerstoff	65,5	72	72,5
Rückstand von der Detonation	34,5	35	37
— vom Kali	33,5	34,5	36,5,
oder			
Wasserstoff	62	74	71
Kohlensäure	1	0	0.

Die Reaction würde dabei übrigens nicht stehen bleiben und die Kleesäure könnte wiederum in Kohlensäure vermöge einer neuen Wasserzersetzung und einer neuen Wasserstoffentwickelung zersetzt werden, wovon wir uns ebenfalls überzeugt

Digitized by Google

haben. Erhitzt man nämlich ein Gemenge von Kleesalz und Barythydrat, so erhält man ohne Dämpfe eine reichliche Menge Gas und es bleibt als Rückstand ein ungefärbtes kohlensaures Salz. Das Gas gab folgende Resultate:

Angewandtes Gas	71	72,5
Sauerstoff	81,5	68,0
nach der Detonation	47,0	32,5
Rückstand vom Kali	46,0	31,0,

oder

Wasserstoff	69.

Der Holzgeist $C_2H_8O_2$ zersetzt also H_4O_2 und giebt $C_2H_4O_4$ unter Entwickelung von H_8. Die Ameisensäure ihrerseits verliert H_2 und verwandelt sich in Kleesäure $C_2H_2O_8$. Letztere endlich wandelt sich unter Verlust des letzten Wasserstoffes H_2 in Kohlensäure C_2O_4 um.

Diese Reihe lässt sich auch folgendermaassen betrachten:

$C_2H_8O_2$ (Holzgeist) verliert H_2 und nimmt K auf, um zu erzeugen

$C_2\overset{H_6}{K}O_2$, welche Verbindung wieder H_4 verliert und O_2 dem Wasser entreisst, um

$C_2\overset{H_2}{K}O_4$ zu bilden, das unter Verlust von H_2, ohne etwas aufzunehmen,

C_2KO_4 bildet.

Jedenfalls ist einleuchtend, dass man das Gemenge von Holzgeist und Alkali weder zu schnell noch zu stark erhitzen darf, ausserdem würde man im Rückstande statt des ameisensauren kleesaures oder kohlensaures Salz finden, und statt einer Quelle von Wasserstoffgas würden drei verschiedene Reactionen zur Erzeugung dieses Gases beitragen.

Wirkung der wasserhaltigen Alkalien auf das Aethal.

Wenn man 1 Th. Aethal mit 5—6 Th. Kalikalk bis zu 210 oder 220° erhitzt, so erhält man eine reichliche Entwikkelung von reinem Wasserstoffgas. Folgendes ist seine Analyse:

Gas	47,5
Sauerstoff	48,0
nach der Detonation	24,5
nach der Kalibehandlung	24,5
oder: Wasserstoffgas	47,5.

Digitized by Google

Wendet man etwa 20 Gr. Aethal an, so dauert die Wasserstoffentwickelung mehrere Stunden lang fort.

Um die Säure, welche im Rückstande vermuthet wurde, zu erhalten, wurde derselbe in Wasser zertheilt und mit Salzsäure übersättigt. Es schieden sich weisse Flocken ab, die mit der sauren Flüssigkeit gekocht und dann mit Wasser gewaschen wurden.

Diese Flocken wurden sodann mit überschüssigem Barythydrat zusammengebracht. Nach halbstündigem Sieden wurde das Gemenge zur Trockne abgedampft und der Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol ausgezogen, um das etwa noch anhängende Aethal auszuziehen. Das gereinigte Barytsalz wurde von Neuem mit Salzsäure zersetzt und gab dabei eine neue Säure, welche wir *Aethalsäure* nennen.

Um die Aethalsäure vollkommen rein zu erhalten, muss man sie in Aether auflösen, wodurch sich einige Spuren von äthalsaurem Baryt abscheiden, die der Wirkung der Salzsäure entgangen waren.

Die Reaction, durch welche die Aethalsäure entsteht, ist so rein, dass wir bei Anwendung von 28 Gr. Aethal 32 Gr. unreine Aethalsäure erhielten, aus welcher nur etwa 1 Gr. unangegriffenes Aethal ausgezogen werden konnte. Es ist klar, dass bei fortgesetzter Einwirkung alles Aethal würde in Aethalsäure verwandelt worden sein.

Um diese Operation gut auszuführen, muss man sich eines Metallbades bedienen, da es sonst schwer sein würde, die Temperatur von 220° 5—6 Stunden lang zu unterhalten, ohne sie zu überschreiten, wobei das äthalsaure Kali sich zersetzen würde. Die Aethalsäure ist fest, farblos, geruchlos, geschmacklos, leichter als Wasser. Sie erstarrt, nachdem sie bei gelinder Wärme geschmolzen worden war, bei 55° C. und erscheint dann in Gestalt feiner glänzender, in strahlige Gruppen vereinigter Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, reichlich löslich in siedendem Alkohol und Aether. Die concentrirten wässrigen Auflösungen erstarren beim Erkalten. Sind sie verdünnt, so krystallisiren daraus feine Nadeln, ähnlich denen, welche man beim Erkalten der geschmolzenen Säure erhält. In einer Schale erhitzt, kocht sie wie das Aethal und verflüchtigt sich ohne Rückstand.

Digitized by Google

Die Aethalsäure treibt die Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali, wenn man sie damit schmilzt.

Ihre Analyse gab folgende Resultate:

1) 0,303 Subst. gaben 0,340 Wasser und 0,821 Kohlens.
2) 0,300 — — 0,344 — — 0,816 —
3) 0,360 — — — — — 0,814 — (?)

Kohlenstoff	74,97	75,2	75,07
Wasserstoff	12,40	12,7	
Sauerstoff	12,63	12,1	
	100,00	100,0.	

Die Berechnung nach der Formel $C_{32} H_{64} O_4$ giebt:

C_{32} =	2448,64	75,34
H_{64} =	401,36	12,35
O_4 =	400,00	12,31
	3250,00	100,00.

Aethalsaure Salze. Die äthalsauren Salze sind unlöslich in Wasser und Alkohol, mit Ausnahme des Kali-, Natron- und Ammoniaksalzes. Man bereitet die unlöslichen durch Fällung der alkoholischen Metallsalzauflösungen mittelst der weingeistigen Auflösungen von äthalsaurem Kali oder Natron. Aethalsaurer Kalk, Baryt, Magnesia, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Zinnoxydul, Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd sind weiss. Das Eisenoxydsalz ist dunkelgelb, das Kobaltsalz rosenroth, das Kupfersalz blassgrün. Das Bleisalz ist leicht schmelzbar und das Silbersalz verändert sich sehr leicht.

Aethalsaures Kali. Schmilzt man Aethalsäure mit kohlensaurem Kali, so entwickelt sich Kohlensäure und man erhält das äthalsaure Kali. Siedender Alkohol löst das äthalsaure Kali auf, das beim Erkalten krystallisirt.

Es ist weiss, perlmutterartig. Wasser in hinreichender Menge zersetzt das Salz, in einer geringen Menge Wasser löst es sich aber auf. Alkohol löst es vollständig, in Aether ist es unlöslich. Es schmilzt ohne Zersetzung und ohne dabei an Gewicht zu verlieren.

1) 0,585 Gr. gaben 0,168 neutrales schwefelsaures Kali.

2) 0,300 Gr. gaben 0,705 Kohlensäure und 0,294 Wasser. Die Verbrennung wurde mit Zusatz von Antimonoxyd ausgeführt.

Digitized by Google

3) 0,522 Gr. eines andern Salzes gaben 0,153 neutrales schwefelsaures Kali.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	65,0
Wasserstoff	10,9
Kali	15,5 — 15,8.

Nach der Formel $C_{32} H_{62} O_3 + KO$ erhält man:

C_{32}	2448,64	=	65,7
H_{62}	387,50	=	10,4
O_3	300,00	=	8,1
KO	589,90	=	15,8
	3726,04	=	100,0.

Das äthalsaure Natron wird wie das Kalisalz bereitet. Es krystallisirt in grossen perlmutterglänzenden Blättern. Von Wasser wird es noch leichter als das Kalisalz zersetzt.

Wirkung der wasserhaltigen Alkalien auf das Fuselöl der Kartoffeln.

Das Kartoffelfuselöl erleidet unter dem Einflusse des Kalihydrats eine einfache und nach dem Vorhergehenden vorauszusehende Umwandlung. Es verwandelt sich in eine Säure, die vollkommen der natürlichen Valeriansäure gleicht. Das ursprüngliche Oel $C_{10} H_{24} O_2$ verwandelt sich, wenn man blos das Endresultat berücksichtigt, in $C_{10} H_{20} O_4$.

Ehe es sich aber in Valeriansäure verwandelt, verliert das ursprüngliche Oel Wasserstoff und scheint eine Verbindung von Kali mit einer neuen Substanz, dem Valerianaldehyd, $C_{10} H_{20} O_2$ zu bilden.

Man würde also folgende Gleichungen haben:

Fuselöl	$C_{10} H_{24} O_2 - H_4 =$
Valerianaldehydkali	$C_{10} H_{20} O_2 KO - H_2 + O =$
valeriansaures Kali	$C_{10} H_{18} O_3 KO$.

Um diese Reaction auszuführen, bringt man das Kartoffelfuselöl in einen Kolben und bedeckt es mit einer Lage von Kalikalk. Wir wenden etwa 10 Th. des Gemenges gegen 1 Th. Oel an. Die Temperatur steigt, so wie die Mengung geschieht, und die Masse wird durch den Einfluss der Luft stark gelb gefärbt. So wie man aber den Kolben in das Metallbad bei 170° bringt, so sieht man die Masse weiss werden, in Folge

Digitized by Google

des sich entwickelnden Wasserstoffes. Man findet, dass dieses Gas rein oder mit etwas Kohlensäure gemengt ist. Erhöht man die Temperatur allmählig und übereilt die Reaction nicht, so kann man sich leicht überzeugen, dass sich keine Spur von Kartoffelöl oder Valerianaldehyd entwickelt.

Bei Anwendung von 40 Gr. Kartoffelfuselöl muss man die Temperatur des Gemenges 10 — 12 Stunden lang bei 200° erhalten. Obwohl 170° hinreichen, so hat man doch auch nichts zu fürchten, wenn man die Temperatur auf 220° — 230° bringt, besonders nach den ersten Stunden.

Mit dem Wasserstoffe entwickelt sich bei dieser Reaction bisweilen eine kleine Menge eines kohlenhaltigen Gases, dessen Menge um so mehr beträgt, je höher man die Temperatur steigert.

Folgendes ist die Analyse eines bei 210° gesammelten Gases:

	Gas	39	38
	Sauerstoff	51	68
	nach der Detonation	30	48
	nach der Kalibehandlung	28,5	46,5
oder:	Kohlenstoff	1,5	1,5
	Wasserstoff	42	40.

In einigen Versuchen, wobei die Temperatur höher getrieben worden war, gaben die letzten Portionen des entwickelten Gases so viel kohlehaltiges Gas, um 10 — 15 p. C. Kohlensäure liefern zu können, zum Beweise, dass das valeriansaure Kali sich bei einer Temperatur zersetzt, die nicht weit von der entfernt ist, bei welcher es sich erzeugte.

Nach Beendigung der Wasserstoffentwickelung verkorkt man den Ballon und lässt ihn bei Ausschluss der Luft erkalten. Man nimmt die Masse schnell aus dem Gefässe oder zerschlägt dieses, bringt sie in eine Schale und übergiesst sie mit Wasser. Ohne diese Vorsichtsmaassregel absorbirt die poröse Masse an der Luft Sauerstoff, erhitzt sich und brennt selbst wie Zunder.

Wenn die Masse mit Wasser zerrührt ist, bringt man sie in eine Retorte und setzt allmählig verdünnte Schwefelsäure in geringem Ueberschusse zu. Man destillirt die Masse, um die Valeriansäure zu erhalten, und fängt dabei die Dämpfe in einer Lösung von kohlensaurem Natron auf, das mit der Säure

Digitized by Google

valeriansaures Natron bildet, während das Fuselöl so wie das Valerianaldehyd, welche noch vorhanden sein könnten, frei bleiben.

Im Allgemeinen bemerkt man weder Fuselöl noch Valerianaldehyd, wenn man dieses kohlensaure Natron destillirt, indessen ist es doch der Vorsicht wegen nöthig, auf die angegebene Weise zu verfahren.

Wenn das auf diese Art gereinigte valeriansaure Natron mit Phosphorsäure übersättigt und von Neuem destillirt wird, so erhält man die Valeriansäure in Gestalt eines farblosen Oeles, das leichter als Wasser ist und einen anhaltenden und charakteristischen Geruch besitzt, der an den Geruch der Baldrianwurzel erinnert.

Die Valeriansäure ist in diesem Zustande ein Hydrat, das eine gewisse Menge Wasser beim Sieden oder noch besser bei einer vollständigen Destillation abgeben kann. Die ersten Producte der Destillation sind fast reines Wasser; später destillirt die entwässerte Säure über.

Valeriansäure. Die auf die angegebene Weise erhaltene Valeriansäure ist flüssig, sehr beweglich, farblos, besitzt einen starken und anhaltenden Baldriangeruch, einen sauren stechenden Geschmack und erzeugt dabei einen weissen Fleck auf der Zunge. Bei 16,5° besitzt sie ein spec. Gew. von 0,937. Sie kocht ohne Zersetzung bei etwa 175°. Bis — 15° erkaltet, bleibt sie noch vollkommen flüssig. Sie entzündet sich leicht und brennt mit einer weissen, russenden Flamme. Durch Chlor wird ihr Wasserstoff entzogen und es entstehen durch Substitution zwei neue Säuren, die wir weiter unten untersuchen werden.

Die Valeriansäure löst reichlich Brom und Jod auf, wird aber durch diese Körper, selbst im Sonnenlichte, nicht verändert.

Sie löst eine gewisse Menge Wasser auf und ist auch in ziemlicher Menge in Wasser auflöslich. Sirupdicke Phosphorsäure zersetzt diese Auflösung so, dass die Säure als ein Oel oben auf schwimmt.

Salpetersäure verändert die Valeriansäure weder in der Kälte noch in der Wärme. Durch Schwefelsäure wird sie in der Wärme

Digitized by Google

unter Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt. Wasserfreie Phosphorsäure zersetzt sie in Valeron und brennbare Gase.

Alkohol und Aether lösen sie in allen Verhältnissen auf, die wässrige oder weingeistige Auflösung zersetzt die alkalischen Carbonate vollständig.

Die Analyse gab uns folgende Resultate:

1) 0,300 gaben 0,268 Wasser und 0,643 Kohlensäure.

2) 0,306 — 0,270 — — 0,655 —

Diese Zahlen führen auf die Formel $C_{10}\ H_{20}\ O_4$.

		Ber.	Gef. 1)	Gef. 2)
C_{10}	765,2	59,3	59,3	59,2
H_{20}	125,0	9,7	9,9	9,8
O_4	400,0	31,0	30,8	31,0.

Die Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes der wasserhaltigen Valeriansäure würde in jedem Falle von Nutzen gewesen sein; aber bei der Beziehung, welche die gegenwärtigen Versuche zwischen der Bildungsweise der Essigsäure und der Valeriansäure nachgewiesen haben, war es durchaus erforderlich, sie mit Sorgfalt zu bestimmen. Es hätte in der That sein können, dass die Valeriansäure dieselbe Anomalie zeigte, welche man bei der Dichtigkeit des Dampfes der Essigsäure beobachtet hat. Man wird jedoch finden, dass diess nicht der Fall ist und dass die dampfförmige Valeriansäure die gewöhnliche Molecülartheilung der wasserhaltigen Säuren zeigt.

Folgendes sind die Resultate von zwei Versuchen:

Gewichtsüberschuss des dampfvollen Ballons über den mit Luft gefüllten	0,312 Gr.	0,341 Gr.
Capacität des Ballons	202 C.C.	214 —
Temperatur des Dampfes	204°	204° —
zurückgebliebene Luft	0	3,3 C.C.
Temperatur der Luft	13,5°	22°
Barometerstand	0,765 M.	0,762 M.
Dichtigkeit des Dampfes	3,68	3,66.

Die Rechnung würde geben:

C_{10}	8,432
H_{20}	1,376
O_4	4,410
	14,218

$$\frac{14,218}{4} = 3,55.$$

Digitized by Google

Da alle nach dem Verfahren des einen von uns angestellten und nach dem Gay-Lussac'schen Ausdehnungscoefficienten berechneten Dichtigkeiten ein wenig zu gross ausfallen, die Ursache mag sein, welche sie wolle, so kann man versichert sein, dass jedes Aequivalent Valeriansäure vier Volumina Dampf repräsentirt.

Wenn sich aber die Valeriansäure, von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, von der Essigsäure unterscheidet, so stimmt sie mit derselben um so mehr darin überein, dass sie sehr leicht ein dreibasisches Hydrat liefert.

Valeriansäuretrihydrat. So oft man die Valeriansäure aus der wässrigen Auflösung eines ihrer Salze abscheidet, erhält man sie als ein Hydrat mit 3 At. Wasser. Dieses wird durch die Wärme zerlegt und erhält sich auch vielleicht bei gewöhnlicher Temperatur nur einige Zeit; denn in der Flasche, worin man sie aufbewahrt, auch wenn sie ganz klar hineingebracht worden war, setzen sich Tropfen von Feuchtigkeit ab, welche das Product einer langsamen Zersetzung zu sein scheinen.

0,330 dieses Products gaben 0,301 Wasser, 0,602 Kohlensäure; diess giebt nach der Formel $C_{10}H_{18}O_3$, $3H_2O$.

		Ber.	Gef.
C_{10}	765,2	50,4	50,5
H_{24}	150,0	9,9	10,1
O_6	600,0	39,7	39,4
	1515,2	100,0	100,0.

Man sieht hieraus, dass das dreiatomige Hydrat dem dreiatomigen Essigsäurehydrate entspricht, als welches die Essigsäure die grösste Dichtigkeit zeigt.

Valeriansaure Salze. Die valeriansauren Salze sind im Allgemeinen löslich in Wasser. Sie besitzen alle mehr oder minder Baldriangeruch. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden besitzen einen süssen Geschmack. Das Kali- und Barytsalz krystallisiren nicht, das erstere erscheint gummiartig, das letztere als ein weisses Pulver. Von den Metallsalzen haben wir nur das Silbersalz untersucht.

Valeriansaures Silberoxyd. Es wurde durch Zersetzung von neutralem valeriansaurem Ammoniak durch salpetersaures Silberoxyd erhalten. Beim Zusammenbringen bildet sich ein

Digitized by Google

weisser voluminöser Niederschlag, welcher, im Dunkeln unter der Flüssigkeit aufbewahrt, sich in ein schweres krystallinisches Pulver, dem knallsauren Silberoxyd ähnlich, verwandelt. Dieses Pulver, im Dunkeln gewaschen und getrocknet, weil es sich am Lichte schwärzt, zeigte folgende Zusammensetzung:

1) 0,500 Gr. lieferten 0,258 metall. Silber.

2) 0,500 von einer andern Bereitung gaben 0,258 Silber.

3) 0,600 desselben Salzes gaben 0,234 Wasser, 0,613 Kohlensäure.

Diese Zahlen führen auf die Formel $C_{10}\,H_{18}\,O_3 + AgO$.

		Ber.	Gef.
C_{10}	765,2	29,0	28,3
H_{18}	112,3	4,2	4,3
O_3	300,0	11,6	12,0
AgO.	1451,6	55,2	55,4
	2629,1	100,0	100,0.

In der Hoffnung, eine der Chloressigsäure entsprechende Säure und einen dem Chloroform ähnlichen Körper zu erhalten, haben wir die Wirkung des Chlors auf die Valeriansäure mit Sorgfalt untersucht. Sie hat uns zwei neue Säuren, aber bis jetzt nichts dem Chloroform analoges geliefert.

Chlorovalerissäure (ac. chlorovalèrisique). Man erhält diese Säure, wenn trocknes Chlor bei abgehaltenem Lichte mit wasserfreier Valeriansäure zusammengebracht wird. Es ist zweckmässig, die Säure beim Beginn der Reaction abzukühlen, weil sie sich sonst so erhitzt, dass das Product aus dem Gefässe geschleudert wird. Wenn die Wirkung in der Kälte aufgehört hat, so ersetzt man das kalte Wasser durch ein 50 — 60° warmes Bad. Diese Temperaturerhöhung ist nothwendig, denn die Säure verliert bei der Reaction einen Theil ihrer Flüssigkeit und das Chlor kann nur schwierig hindurchdringen. Man setzt das Durchleiten des Chlors fort, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt.

Die Säure erscheint als ein wenig flüssiges, durch das aufgelöste Chlor gelb gefärbtes Oel. Um das Chlor und die aufgelöste Salzsäure zu verjagen, lässt man einen Strom trockne Kohlensäure hindurchgehen, während man die Temperatur im Oelbade auf 60—80° erhöht. Nach einer bis zwei Stunden enthält die Substanz weder Chlor noch Salzsäure im freien Zustande.

Digitized by Google

Die Chlorovalerissäure ist ein halbflüssiger durchsichtiger Körper, schwerer als Wasser, ohne Geruch, von scharfem brennendem Geschmacke. Er erzeugt auf der Zunge einen weissen Fleck. Bis zu — 18° erkaltet, vermindert sich seine Flüssigkeit, ohne dass er gerinnt, bei + 30° dagegen ist er sehr flüssig. Bis 110—120° erhitzt, zersetzt er sich unter reichlicher Entwickelung salzsaurer Dämpfe.

Mit Wasser verbindet sich die Säure sogleich und bildet damit eine sehr dünne Flüssigkeit von schwachem Geruche, die schwerer als Wasser ist.

Diese Flüssigkeit verliert nicht wieder das ganze Wasser, welches sie aufgenommen hat, selbst dann nicht, wenn man sie bei 100° längere Zeit im luftleeren Raume lässt. Diess ist der Grund, weshalb wir die Säure nicht durch Waschen mit Wasser von dem Chlor und der Salzsäure zu befreien suchten, sondern durch einen Kohlensäurestrom, eine Methode, die übrigens bei dem Studium der Reactionen des Chlors auf wenig flüchtige Körper sehr nützlich werden wird.

Die wässrige frisch bereitete Lösung der Chlorovalerissäure fällt das salpetersaure Silber nicht. Das Hydrat fällt zwar das Silbersalz reichlich, aber der Niederschlag ist in Salpetersäure vollkommen löslich.

Alle Alkalien lösen die Valerissäure in der Kälte auf und Säuren fällen sie unverändert aus diesen Lösungen.

Die Chlorovalerissäure zeigte uns folgende Zusammensetzung:

1) 0,406 gaben 0,128 Wasser und 0,437 Kohlensäure.

2) 0,351 derselben Säure gaben 0,723 Chlorsilber.

3) 0,575 einer andern Bereitung gaben 0,177 Wasser und 0,610 Kohlensäure.

Diese Zahlen führen auf die Formel:

$$C_{10}H_{14}O_4 \atop Cl_6.$$

		Ber.	Gef. 1)	2)	3)
C_{10}	765,2	29,69	29,7		29,5
H_{14}	87,3	3,38	3,5		3,4
Cl_6	1326,0	51,40	50,8	50,8	50,8
O_4	400,0	15,53	16,0	-	16,3
	2578,5	100,00	100,0		100,0.

Digitized by Google

Aus Mangel an Material haben wir weder das Silbersalz zur Bestimmung der Sättigungscapacität, noch das Hydrat der Säure untersuchen können. Wir haben uns begnügt, diese Versuche mit der folgenden Säure anzustellen, überzeugt, dass die Schlüsse, zu welchen die Untersuchung derselben geführt hat, auch Anwendung auf die eben beschriebene intermediäre Verbindung finden müssen.

Chlorovalerössäure (ac. chlorovalérosique). Sie wurde durch Einleiten von Chlor in wasserfreie Valeriansäure im Sonnenlichte erhalten. Als die Wirkung in der Kälte aufgehört hatte, wurde das Gefäss mit einem Bade von etwa 60° umgeben und das Durchleiten des Chlors bis zum Aufhören aller Reaction fortgesetzt.

Um das Chlor und die aufgelöste Chlorwasserstoffsäure zu verjagen, wurde das Product bei 60° einige Stunden mit einem Strome von Kohlensäure behandelt. Die Säure wurde dabei völlig farblos und ganz von anhängender Salzsäure befreit. Die Chlorovalerossäure ist, wie die vorhergehende, halb flüssig, farblos, von scharfem brennendem Geschmacke, etwas bitter und schwerer als Wasser. Sie wird, wie die Chlorovalerissäure, bei — 18° noch nicht fest. Sie ist nicht flüchtig, widersteht aber einer Temperatur von 150° vollkommen. Bei höherer Temperatur wird sie unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt. Mit Wasser verbindet sie sich zu einem Trihydrat. Andrerseits löst Wasser eine beträchtliche Menge der Säure auf. Die Lösung fällt das salpetersaure Silber nicht.

Alkohol und Aether lösen sie auf. Werden die Lösungen einige Zeit stehen gelassen, so fällen sie das salpetersaure Silberoxyd.

Die Chlorovalerossäure treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien.

Die Analyse gab uns folgende Resultate:

1) 0,550	gaben	0,128	Wasser	und 0,499	Kohlensäure.
2) 0,444	—	0,105	—	— 0,397	—
3) 0,562	—	0,135	—	— 0,512	—
4) 0,404	—	0,968	Chlorsilber.		

Diese Zahlen führen auf die Formel $C_{10} \begin{matrix} H_{12} \\ Cl_8 \end{matrix} O_4$.

		Ber.		Gef.	
			1)	2)	3)
C_{10}	765,2	25,4	25,0	24,7	25,2
H_{12}	74,8	2,4	2,58	2,6	2,6
Cl_8	1768,0	58,7	59,1	59,1	59,1
O_4	400,0	13,5	13,32	13,6	13,1
	3008,0	100,0	100,00	100,0	100,0.

Chlorovalerossaure Salze. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind sehr löslich in Wasser; sie besitzen einen bittern scharfen Geschmack. Das neutrale Kalisalz erscheint nach dem Trocknen im luftleeren Raume wie das entsprechende valeriansaure Salz; es fällt schwach das saure salpetersaure Silberoxyd. Die frisch bereiteten chlorovalerossauren Alkalien liefern unverändertes Hydrat der Chlorovalerossäure, wenn man ihre Auflösungen mit einer starken Säure zusammenbringt.

Ein Ueberschuss von Kali oder Natron zersetzt die Säure sehr schnell unter Erzeugung von Chlorkalium und einer bräunlichen Substanz. Ammoniak bringt diese Erscheinung, selbst in der Wärme, nicht hervor. Die Metallsalze sind unlöslich oder schwerlöslich. Wir haben nur das Silbersalz untersucht.

Chlorovalerossaures Silberoxyd. Es wurde durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Es ist weiss, krystallinisch, etwas löslich in Wasser, völlig löslich in Salpetersäure. Die Lösungen setzen am Lichte sogleich schwarzes Chlorsilber ab.

Im Dunkeln zersetzt sich das trockne Salz sowohl an der Luft als im luftleeren Raume und verwandelt sich dabei in weisses Chlorsilber und in einen Körper, der auf Papier Flekken macht und die Formel $C_{10} H_{12} Cl_8 O_4$ haben muss. Dieser Körper würde ein aufmerksames Studium verdienen.

Die Zusammensetzung des schnell gewaschenen und getrockneten Silbersalzes ist folgende:

1) 0,522 gaben 0,219 Chlorsilber.

2) 0,800 gaben 0,109 Wasser und 0,491 Kohlensäure.

3) 0,343 gaben 0,143 Chlorsilber.

Nach der Formel $C_{10} \overset{H_{10}}{Cl_8} O_3 + Ag O$ würde man erhalten:

Digitized by Google

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	17,6	17,0
Wasserstoff	1,4	1,5
Chlor	40,7	49,9
Sauerstoff	9,3	
Silber	31,0	31,6 — 31,5
	100,0.	

Chlorovalerossäurehydrat. Bringt man wasserfreie Chlorovalerossäure mit Wasser zusammen, so absorbirt dieses eine gewisse Menge davon, wird flüssig und stellt nun das Hydrat der Chlorovalerossäure dar. Man erhält dieselbe Verbindung als einen öligen Körper, wenn man das chlorovalerossaure Ammoniak durch eine Säure zersetzt.

Das frisch bereitete Hydrat fällt das salpetersaure Silber nicht, nach einigen Tagen aber bildet sich in der Flüssigkeit eine merkliche Menge Salzsäure; diess geschieht bei der wasserfreien Chlorovalerissäure und der wasserfreien Chlorovalerossäure nicht.

Bei — 18° trübt sich das Hydrat, indem sich Wasser abscheidet. Dasselbe findet bei dem Valeriansäurehydrat statt. Versucht man sie durch Wärme von ihrem Wasser zu befreien, so erleidet sie eine Zersetzung und es bildet sich eine grosse Menge Salzsäure.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,473 gaben 0,132 Wasser und 0,398 Kohlensäure.

Die Formel $C_{10}\begin{matrix}H_{12}\\Cl_8\end{matrix}O_4 + H_4O_2$ giebt:

Ber.	Gef.
23,6	23,3
3,0	3,1.

Die Formel bleibt also $C_{10}\begin{matrix}H_{10}\\Cl_8\end{matrix}O_3 + 3H_2O$,

entsprechend der Zusammensetzung vom Valeriansäuretrihydrat.

Ehe wir die künstliche Valeriansäure verlassen, haben wir noch einige Bemerkungen in Bezug auf dieselbe mitzutheilen.

Zuerst heben wir hervor, dass die Sättigungscapacität der Säure, ungeachtet der Ersetzung des Wasserstoffes durch Chlor, dieselbe bleibt, ein Verhältniss, welches auch die Essigsäure und die Chloressigsäure darbieten. Wir haben die grösste Sorgfalt

Digitized by Google

darauf verwendet, die Identität des Sättigungsvermögens der Valeriansäure und der Chlorovalerossäure nachzuweisen, und glauben, dass die Analyse des valeriansauren Silberoxyds und des chlorovalerossauren Silberoxyds, die beide mit ganz neutralen Salzen dargestellt waren, keinen Zweifel darüber lassen kann. Ohne nun behaupten zu wollen, dass diese Erscheinung stets sich zeige, kann man doch überzeugt sein, dass in den angegebenen Fällen das sättigende Vermögen, den Anzeigen der Reactionspapiere zufolge, durch die Substitution des Chlors gegen Wasserstoff nicht modificirt wird.

Die zweite Bemerkung bezieht sich auf die constante Eigenschaft aller dieser Säuren, dreiatomige Hydrate zu liefern, eine Eigenschaft, welche mit der Natur dieser Körper auf das Innigste verbunden zu sein scheint, denn man findet sie in allen folgenden Körpern wieder:

Alkohol	$C_4 H_{12} O_2$	oder	$C_4 H_{10} O, H_2 O$
unbek. Hydrat	$C_4 H_{12} O_2 + 2H_2 O$		$C_4 H_{10} O, 3H_2 O$
Rudberg's Hydrat	$C_4 H_{12} O_2 + 6H_2 O$		$C_4 H_{10} O, 7H_2 O$
Essigsäure	$C_4 H_8 O_4$		$C_4 H_6 O_3, H_2 O$
Mollerat's Hydrat	$C_4 H_8 O_4 + 2H_2 O$		$C_4 H_6 O_3, 3H_2 O$
Valeriansäure	$C_{10} H_{20} O_4$		$C_{10} H_{18} O_3, H_2 O$
— Hydrat	$C_{10} H_{20} O_4 + 2H_2 O$		$C_{10} H_{18} O_3, 3H_2 O$
Chlorovalerissäure	$C_{10} {H_{14} \atop Cl_6} O_4$		$C_{10} {H_{12} \atop Cl_8} O_3, H_2 O$
— Hydrat	$C_{10} {H_{14} \atop Cl_6} O_4, 2H_2 O$		$C_{10} {H_{12} \atop Cl_8} O_3, 3H_2 O$
Chlorovalerossäure	$C_{10} {H_{12} \atop Cl_8} O_4$		$C_{10} {H_{12} \atop Cl_8} O_3, H_2 O$
— Hydrat	$C_{10} {H_{12} \atop Cl_8} O_4 + 2H_2 O$		$C_{10} {H_{10} \atop Cl_8} O_3, 3H_2 O$
Dreifach-basisch essigs. Bleioxyd	$C_4 {H_6 \atop Pb} O_4 + 2PbO$		$C_4 H_6 O_3, 3PbO$
Dreifach-basisch phocens. Bleioxyd	$C_{10} {H_{14} \atop Pb} O_4 + 2PbO$		$C_{10} H_{14} O_3, 3PbO.$

Diese Eigenschaft, höhere Hydrate zu bilden, welche bei den organischen Säuren so selten vorkommt oder mindestens wenig bemerkt worden ist, zeigt sie nicht durch ihre Beständigkeit und ihre Energie, dass wir es hier mit Körpern zu

Digitized by Google

thun haben, die wesentliche Eigenschaften gemein haben und mit einem Worte zu demselben allgemeinen Typus gehören?

Wir müssen hinzufügen, dass diese Eigenschaft sich bei den flüchtigen Fettsäuren wiederfindet, besonders bei der Phocensäure, welche nach Chevreul mit Bleioxyd ein dreifachbasisches Salz bildet und deutlich die Eigenschaft besitzt, mehr Wasser aufzunehmen, als zur Bildung eines einfachen Hydrats erforderlich ist.

Wir haben die natürliche Valeriansäure mit der aus dem Fuselöle der Kartoffeln von uns dargestellten zusammengeworfen, da letztere alle Eigenschaften der Valeriansäure und dieselbe Zusammensetzung besitzt. Sie unterscheidet sich jedoch von derselben in zwei Puncten. Der erste ist, dass sie erst bei 175° siedet, der zweite, dass sie bei — 15° noch nicht fest wird. Die Valeriansäure dagegen soll bei 132° sieden und bei — 12° fest werden. Aber diese beiden Zahlen scheinen uns auf einem Irrthume zu beruhen, indem man wahrscheinlich Valeriansäuretrihydrat oder ein Gemenge, welches dasselbe enthielt, angewandt hat.

In der That, wenn man unser Valeriansäuremonohydrat erhitzt, so siedet es regelmässig bei 175°, beim Erkalten bleibt es noch unter — 15° flüssig.

Erhitzt man dagegen eine mehr Wasser enthaltende Säure, so kommt sie schon gegen 132° in's Sieden, aber sie verliert Wasser und der Siedepunct erhöht sich. Erkältet man sie, so zersetzt sich das Hydrat, das Wasser gefriert und schliesst das einfache Hydrat zwischen seinen Blättchen ein, so dass das Ganze ein butterartiges Ansehen erhält.

Wir fügen noch einige Beobachtungen über die Wirkung gewisser oxydirender Körper auf das Fuselöl der Kartoffeln hinzu.

Wir erhielten keine Valeriansäure durch wiederholte Destillation von Salpetersäure mit Kartoffelfuselöl, obwohl die Wirkung sehr lebhaft ist, wenn man concentrirte Säure anwendet. Beim Sättigen bräunt sich das Product, und wenn man die Masse destillirt, so erhält man neutrales Oel von Reinettengeruch, dessen Zusammensetzung uns mit der des Valerianaldehyds übereinzustimmen schien.

Mengt man ferner Kartoffelfuselöl mit concentrirter Schwefelsäure, um eine Art von Schwefelweinsäure zu bilden, und

Digitized by Google

bringt diese mit saurem chromsaurem Kali zusammen, so kann man zwei verschiedene Producte erhalten.

Kaum sind die beiden Körper gemengt, so scheidet sich ein Oel aus, das leichter als Wasser, neutral und mit allen Eigenschaften des Körpers begabt ist, den wir als das Valerianaldehyd bezeichnet haben.

Lässt man dieses Oel mit verdünnter Lösung von chromsaurem Kali kochen, so verwandelt es sich in Valeriansäure, die mit dem Wasser überdestillirt. Folgendes ist die Analyse dieser Säure:

0,357 Säure gaben 0,319 Wasser und 0,757 Kohlensäure, oder:

Kohlenstoff	58,67
Wasserstoff	9,90
Sauerstoff	31,43
	100,00.

Diese Säure kochte bei 175°, wie die durch die Wirkung des Kali's auf das Fuselöl erhaltene.

Die Substanz, welche wir Valerianaldehyd genannt haben und die sich durch die erste Einwirkung des Kali's, durch die Salpetersäure, durch das saure chromsaure Kali, so wie durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure bildet, besitzt folgende Zusammensetzung:

1) 0,348	gaben 0,365	Wasser	und 0,880	Kohlensäure.
2) 0,237	— 0,247	—	— 0,597	—
3) 0,271	— 0,287	—	— 0,692	—

Alle diese Substanzen waren durch doppelt-chromsaures Kali erhalten, aber rührten von verschiedenen Bereitungen her. Ihre Zusammensetzung giebt:

	1)	2)	3)	Ber.
Kohlenstoff	69,9	69,7	70,6	70,6
Wasserstoff	11,6	11,5	11,7	11,4
Sauerstoff	18,5	18,8	17,7	18,0
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Zusammensetzung dieser Substanz entspricht also der Formel des Valerianaldehyds $C_{10}H_{20}O_2$; sie lässt sich auch als den Valerianäther des Fuselöles darstellen: $C_{10}H_{18}O_3$, $C_{10}H_{22}O$. In beiden Fällen muss das Kali sie gänzlich in Va-

Digitized by Google

leriansäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas verwandeln. Wir haben uns überzeugt, dass diess wirklich der Fall ist.

Um zwischen beiden Formeln zu entscheiden, würde ein tieferes Studium des Körpers erforderlich gewesen sein, auf das wir uns aus Mangel an Material nicht haben einlassen können. Die Dichtigkeit des Dampfes, die wir zu nehmen versuchten, stimmte mit keiner von beiden Formeln überein, aber die Substanz hatte sich offenbar verändert.

(Schluss folgt.)

XXIX.

Ueber die Natur der schwarzen Substanz, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol bei höherer Temperatur entsteht.

Von

OTTO LINNÉ ERDMANN.

Die Untersuchungen meines Freundes Marchand über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol u. s. w. *) haben Veranlassung zur Veröffentlichung einer von mir angestellten Analyse der schwarzen Substanz gegeben, welche bei der Bereitung von ölbildendem Gase aus Alkohol und Schwefelsäure im Rückstande bleibt. Diese Analyse hatte zunächst nur den Zweck, zu beweisen, dass die fragliche Substanz keine Kohle sei. Die erhaltenen Zahlen stimmten nahe mit der Formel $C_{50}H_{45}O_4\bar{\bar{S}}$ zusammen.

Vor einiger Zeit ist eine Untersuchung über denselben Gegenstand von L. Lose **) erschienen, deren Resultate nicht mit den von mir erhaltenen übereinstimmen. Ich habe deshalb eine neue Reihe von Versuchen über die schwarze Substanz angestellt.

Obwohl diese Versuche weit entfernt sind, den Gegenstand völlig aufzuklären, so sind sie doch hinreichend, die Ursache

---

*) D. J. Bd. XV. S. 1.

**) Poggend. Ann. Bd. XLVII. S. 619.

Digitized by Google

der grossen Differenzen nachzuweisen, welche zwischen meinen Versuchen und denen des Hrn. Lose stattfinden.

Die Darstellung der von Hrn. Lose analysirten Substanz geschah auf die Weise, dass er Dämpfe von wasserfreiem Alkohol in erhitzte reine Schwefelsäure leitete. Die entstandene schwarze Substanz wurde mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte.

Im Mittel aus vier Versuchen fand Hr. Lose in der so bereiteten Substanz:

Kohlenstoff	62,763
Wasserstoff	4,014
Sauerstoff	26,997
Schwefel	6,226,

woraus er die Formel $C_{27} H_{21} O_6 + \dddot{S}$ berechnet.

Diese Zahlen weichen bedeutend von denen ab, welche ich erhalten hatte, nämlich:

Kohlenstoff	75,500
Wasserstoff	5,700
Sauerstoff	15,169
Schwefel	3,631.

Die zu meiner Analyse verwandte Substanz war bei Bereitung von ölbildendem Gase als Nebenproduct erhalten und zu ihrer Bereitung unreine käufliche Schwefelsäure angewandt worden. Bei der Verbrennung hinterliess sie 17,3 p.C. Asche, aus schwefelsauren Salzen bestehend, welche Menge von der zur Analyse verwandten Substanz abgezogen wurde, indem ich der Meinung war, dass der unverbrennliche Rückstand als eine aus der angewandten Schwefelsäure herrührende Verunreinigung der Substanz anzusehen sei. Nimmt man auf den gefundenen Aschengehalt keine Rücksicht und berechnet das Resultat so, als ob die Substanz frei von schwefelsauren Salzen gewesen sei, so liefert meine Analyse ein Resultat, welches ziemlich genau mit dem von Hrn. Lose gefundenen übereinstimmt. Da nun Hr. Lose die Substanz in sehr hohem Grade schwerverbrennlich gefunden hat, so glaubt er, dass ich bei der Bestimmung des Aschengehalts meiner Substanz mich geirrt habe und dass das, was ich für Asche gehalten, in der That nichts als unverbrannte organische Substanz gewesen sei. Diese Voraussetzung ist indessen ganz ungegründet. Der unverbrennliche Rückstand, wel-

Digitized by Google

chen die von mir analysirte Substanz hinterliess, bestand, wie ich ausdrücklich angegeben habe, aus schwefelsauren Salzen. Er war grauweiss, in Salpetersäure leicht und ohne Bildung gelber Dämpfe löslich, und die Lösung gab eine Menge von Schwefelsäure, welche beinahe eben so gross war, als die in dem verbrennlichen Theile der Substanz enthaltene. Ich kann jetzt hinzufügen, dass der Rückstand auch in Wasser löslich war. Hr. Lose hat nicht bestimmt angegeben, ob seine Analysen mit einer und derselben Substanz oder mit Producten von verschiedenen Bereitungen angestellt worden sind. Aus seinen Angaben scheint fast das erstere hervorzugehen; die sehr bedeutenden Differenzen in den Resultaten machen es indessen wahrscheinlicher, dass er mit verschiedenen Substanzen gearbeitet habe. Die von Hrn. Lose erhaltenen Wasserstoffgehalte schwanken zwischen 3,79 — 4,2 p.C., die Kohlenstoffgehalte zwischen 62,00 und 64,36 p.C. Abweichungen dieser Art, mögen sie nun in Verschiedenheit der untersuchten Producte oder in Fehlern der Analysen begründet sein, gestatten wohl kaum, ein Mittel zu ziehen und aus diesem eine zuverlässige Formel zu berechnen.

Ich habe die schwarze Substanz nach verschiedenen Methoden bereitet und die erhaltenen Producte einzeln, zum Theil wiederholt, analysirt. Dabei ergaben sich in der Zusammensezzung der scheinbar vollkommen gleichen Substanzen sehr beträchtliche Abweichungen.

I. 6 Th. rauchende Schwefelsäure, die beim Abdampfen einen sehr kleinen Rückstand hinterliess, wurden mit 1 Th. Alkohol von 0,83 spec. Gew. so lange in einer Retorte erhitzt, bis das entweichende Gas nicht mehr entzündlich war. Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser, sodann mit Ammoniak übergossen, mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und zuletzt mit siedendem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelsäure reagirte. In Stücken getrocknet, erscheint die Substanz von aussen matt, im Bruche glänzend, steinkohlenartig. Sie ist getrocknet schwer zu pulvern. Trocknet man sie nur so weit als nöthig ist, um sie zerreiben zu können, so lässt sie sich sehr leicht zu einem weichen Pulver zerreiben. Beim Verbrennen hinterliess die Substanz einen sehr kleinen unverbrennlichen Rückstand, der sich

Digitized by Google

leicht in verdünnter Salpetersäure löste und mit Chlorbaryum einen geringen weissen Niederschlag gab. Die von Hrn. Lose hervorgehobene Schwerverbrennlichkeit habe ich an der Substanz niemals wahrnehmen können. Sie verbrennt auf einem flachen Platinschälchen über der Spirituslampe mit doppeltem Aufzuge nicht schwerer als sehr viele andere organische Substanzen und gewiss leichter als einige stickstoffhaltige Körper.

Die lufttrockene Substanz giebt beim Erhitzen sehr viel Wasser ab. Die Austrocknung erfolgte im luftleeren Raume bei 130—150°. Ich habe früher den Zersetzungspunct zu niedrig angegeben. Die Substanz zersetzt sich selbst bei 170° noch nicht.

Zur Analyse bediente ich mich des Hess'schen Apparats.

Die Substanz wurde in ein gewogenes Glasschiffchen gelegt und dieses in die Röhre zwischen zwei Pfropfen von feinem Platindraht gebracht, um die Berührung des Schiffchens mit Kupferoxyd zu verhindern und den unverbrennlichen Rückstand im Schiffchen dem Gewichte nach bestimmen zu können. Zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat wurde in allen Versuchen ein Rohr mit Bleisuperoxyd eingefügt. Es scheint sich jedoch bei der Verbrennung niemals schweflige Säure zu bilden.

0,383 Gr. hinterliessen im Schiffchen 0,011 Gr. einer weissen unverbrennlichen Substanz, die sich in verdünnter Salpetersäure löste und mit Chlorbaryum einen geringen weissen Niederschlag gab. Die übrigen 0,372 Gr. verbrennlicher Substanz lieferten:

0,889 Kohlensäure = 66,07 p.C. Kohlenstoff,
0,126 Wasser = 3,76 — Wasserstoff.

0,348 Gr. derselben Substanz = 0,338 verbrennlicher Substanz, gaben:

0,810 Kohlensäure = 66,20 p.C. Kohlenstoff,
0,116 Wasser = 3,81 — Wasserstoff.

0,422 Gr. derselben Bereitung wurden mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron im Platintiegel verbrannt. Die Verbrennung geht leicht und vollkommen ruhig vor sich, sobald man die sehr fein geriebene Substanz mit einem gehörigen Uebermaasse des Salzgemenges mischt und die Mischung langsam erhitzt. Die geglühte Masse gab nach dem Auflösen

Digitized by Google

in verdünnter Salpetersäure und Fällung mit Chlorbaryum 0,273 schwefelsauren Baryt = 8,92 p.C. Schwefel, wovon die dem unverbrennlichen Rückstande angehörige kleine Menge von Schwefel in Abzug gebracht werden muss.

Das Mittel dieser Versuche giebt:

Kohlenstoff	66,11
Wasserstoff	3,78
Schwefel	8,92
Sauerstoff	21,19
	100,00.

II. In einem zweiten Versuche wurde die schwarze Substanz nach der Methode, deren sich Hr. Lose bediente, durch Einleiten von Alkoholdämpfen in erhitzte rauchende Schwefelsäure bereitet und, wie im vorigen Versuche, durch Auskochen mit Wasser und Ammoniak gereinigt. Die Substanz verhielt sich genau wie die vorige und hinterliess beim Verbrennen an der Luft eine kleine Menge schwefelsaurer Salze, welche aus der nicht vollkommen reinen Säure herrührten. Die Bestimmung dieses unverbrennlichen Rückstandes geschah wie im vorigen Versuche durch Zurückwägen des Schiffchens.

0,275 Gr. = 0,269 reiner verbrennlicher Substanz, gaben:
0,625 Kohlensäure = 64,24% C,
0,082 Wasser = 3,37% H.

0,329 Gr. = 0,320 reiner Substanz gaben:
0,745 Kohlensäure = 64,37% C,
0,095 Wasser = 3,29% H.

0,368 Gr. gaben 0,200 schwefelsauren Baryt = 7,49 p.C. Schwefel, einschliesslich des der Asche angehörigen.

Das Mittel dieser Versuche giebt:

Kohlenstoff	64,30
Wasserstoff	3,33
Schwefel	7,49
Sauerstoff	24,88
	100,00.

III. Ich bereitete ferner die schwarze Substanz durch Kochen von reiner destillirter Schwefelsäure mit Alkohol. Als die Masse durch reichliche Bildung der schwarzen Substanz breiartig zu werden angefangen hatte, wurde der Versuch unterbrochen und ein Theil der Masse durch Auswaschen und Aus-

Digitized by Google

kochen mit Ammoniak und Wasser gereinigt. Ich bezeichne diese Portion mit A.

Die zweite Hälfte der schwarzen Masse wurde so lange in einem Sandbade, dessen Temperatur 180° betrug, erhitzt, bis das sich entwickelnde Gas nicht mehr entzündlich war und blos aus schwefliger Säure und Kohlensäure zu bestehen schien. Die nach dem Auswaschen und Auskochen der zuletzt verbleibenden Masse erhaltene Portion des schwarzen Körpers bezeichne ich mit B. Getrocknet glichen sich beide Portionen vollkommen.

A. Als die Substanz im luftleeren Raume bei 130° kein Wasser mehr abgab, wurde sie noch auf 150° erhitzt, ohne dabei ihr Gewicht weiter zu ändern.

0,233 Gr. gaben	0,561	Kohlensäure	=	66,57	Kohlenstoff,
	0,104	Wasser	=	4,95	Wasserstoff.
0,318 Gr. gaben	0,760	Kohlensäure	=	66,08	Kohlenstoff,
	0,142	Wasser	=	4,95	Wasserstoff.

Der Schwefel wurde nicht bestimmt.

Das Mittel beider Versuche giebt:

Kohlenstoff	66,32
Wasserstoff	4,95.

B. Die Trocknung dieser Portion geschah auf dieselbe Weise wie die der vorhergehenden.

0,376 Gr. gaben	0,891	Kohlensäure	=	65,51 %	C,
	0,157	Wasser	=	4,54 %	H.
0,304 Gr. gaben	0,722	Kohlensäure	=	65,66 %	C,
	0,125	Wasser	=	4,56 %	H.

0,749 Gr. gaben, mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, 0,455 schwefelsauren Baryt = 8,38 % Schwefel.

Das Mittel beider Versuche giebt:

Kohlenstoff	65,58
Wasserstoff	4,55
Schwefel	8,38
Sauerstoff	21,49.

Als ich die Substanzen, welche zu den vorstehenden Versuchen gedient hatten, mit Kalilauge übergoss, entwickelten sie alle so reichliche Mengen von Ammoniak, dass dasselbe offenbar nicht als blos mechanisch anhängend betrachtet werden konnte. Die Behandlung mit Kali wurde bei Siedehitze fortgesetzt, bis

Digitized by Google

kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen war, und die Massen sodann mit siedendem Wasser vollkommen ausgesüsst. Beim Verbrennen hinterliessen sie nun reichliche Mengen von schwefelsaurem Kali. Die schwarze Substanz hat also das Vermögen, sich mit den Basen zu verbinden, sie ist eine Säure, und da ich, was Hr. Lose übersehen hat, die von mir früher analysirte Substanz, in der Meinung, sie dadurch vollkommener von anhängender Schwefelsäure zu befreien, mit Kalilauge behandelt hatte, so musste sie das Kalisalz der schwarzen Säure und der von mir gefundene unverbrennliche Rückstand schwefelsaures Kali gewesen sein. Um die Zusammensetzung der Säure zu finden, hätte natürlich nicht der ganze Rückstand, sondern blos der Kaligehalt desselben abgerechnet werden müssen.

Obwohl nun die mitgetheilten Analysen mit ammoniakhaltigen Producten angestellt sind und also nicht die richtige Zusammensetzung der schwarzen Substanz angeben können, so hätten sie doch, da sie alle auf gleiche Weise mit überschüssigem Ammoniak behandelt worden waren, eine Uebereinstimmung zeigen müssen, wenn die auf verschiedene Weise dargestellten schwarzen Substanzen eine constante Zusammensetzung besässen. Diess ist aber in der That nicht der Fall. Sie scheinen vielmehr Gemenge einer Säure von constanter Zusammensetzung mit verschiedenen durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol entstehenden Producten zu sein, die vielleicht nur mechanisch der Säure anhängen, oder wenigstens durch Waschen mit Wasser und Alkohol nicht entfernt werden können.

Ich habe auf mehrfache Weise gesucht, die schwarze Säure von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Hrn. Lose's Verfahren giebt kein constantes Product, wie die Vergleichung der Analysen des Hrn. Lose mit der oben angeführten, eines nach Lose's Verfahren bereiteten und noch ammoniakhaltigen Productes zeigt. Ich erhielt dabei, ungeachtet des Ammoniakgehaltes, mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als Hr. Lose.

Die Producte, welche durch Sieden von Schwefelsäure mit Alkohol erhalten werden, scheinen je nach der Dauer der Einwirkung und der dabei angewandten Temperatur verschieden zu sein. So gab mir ein durch blosses Waschen mit Wasser gereinigtes Product dieser Art folgende Zusammensetzung:

0,303 Gr. lieferten 0,700 Kohlensäure = 63,8% Kohlenstoff,
0,091 Wasser = 3,3% Wasserstoff.

Das Product einer andern Bereitung gab folgende Zusammensetzung:

0,340 Gr. gaben 0,791 Kohlensäure = 64,3% Kohlenstoff,
0,074 Wasser = 2,4% Wasserstoff.
0,645 Gr. gaben 0,274 schwefels. Baryt = 5,8% Schwefel.

Endlich erhielt ich bei drei Bereitungen den schwarzen Körper von einer constanten Zusammensetzung. Das Verfahren dabei bestand darin, dass 8—10 Th. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Th. absolutem Alkohol so lange in einem Sandbade, dessen Temperatur nur etwa 180° betrug, erhitzt wurden, bis die Masse alle Flüssigkeit verloren hatte und in Gestalt schwammiger Klumpen erschien, die mit Hülfe von Wasser aus der Retorte gespült werden mussten. Die Reinigung geschah durch Waschen mit Wasser, bis das Ablaufende nicht mehr auf Chlorbaryum wirkte. Das Auswaschen ist nicht ohne Schwierigkeit, da die gelatinöse Beschaffenheit der feuchten, aus dichten schlüpfrigen Stückchen bestehenden Masse das Eindringen des Waschwassers sehr erschwert. Wäscht man schnell hinter einander aus, so kommt man bisweilen ziemlich schnell dahin, dass das Waschwasser schwefelsäurefrei abläuft. Uebergiesst man die Masse aber nach einigen Stunden von Neuem mit Wasser, so zeigt das Ablaufende wieder saure Reaction, so dass es scheint, als bilde sich Schwefelsäure durch Oxydation der Masse. Diess ist jedoch nicht der Fall. Die scheinbar rein ausgewaschene Substanz theilt auch sofort dem Wasser saure Reaction mit, wenn man sie in einem Mörser mit Wasser zerreibt, indem die Klumpen im Innern noch freie Säure eingeschlossen enthalten. Es ist deshalb nöthig, die Masse mit Wasser zum feinsten Brei zu zerreiben und dann so lange auszuwaschen, bis auch nach längeren Unterbrechungen das Waschwasser nicht wieder sauer wird. Hierzu ist sehr lange Zeit erforderlich, da die zerriebene Masse die Filter verstopft. Bringt man die ausgewaschene Masse noch feucht auf Lakmuspapier, so wird dieses an der Berührungsstelle sofort geröthet, allein diese Reaction gehört der schwarzen Säure selbst an und kann durch Waschen nicht entfernt werden.

Digitized by Google

Erste Bereitung.

0,242 Gr. gaben 0,073 Wasser = 3,34 % Wasserstoff,
0,592 Kohlensäure = 67,63 % Kohlenstoff.

0,234 Gr. gaben 0,120 schwefels. Baryt = 7,06 % Schwefel.

Ein Theil der Masse wurde noch feucht mit Kalilauge gekocht und das erhaltene Kalisalz, welches im Aeussern ganz der Säure gleicht, so lange ausgewaschen, bis die Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigte. Beim Auswaschen geht das Wasser fortwährend bräunlich gefärbt durch, indem ein sehr kleiner Theil der Substanz, wie ich schon früher bemerkt habe, ohne eigentlich aufgelöst zu sein, vom Waschwasser fortgeführt wird, der sich sogleich ausscheidet, wenn man das Waschwasser mit Kochsalz sättigt.

Das Salz wurde, wie die Säure selbst, bei 150° getrocknet.

0,517 Gr. der Kaliverbindung hinterliessen beim Verbrennen an der Luft 0,109 schwefelsaures Kali = 21,08 %, entsprechend 11,39 % Kali. (Durch Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure und nochmaliges Glühen änderte sich das Gewicht desselben nicht.)

0,289 Gr. derselben gaben
0,078 Wasser = 2,95 % Wasserstoff,
0,627 Kohlensäure = 59,98 % Kohlenstoff.

Die in dem Kalisalze enthaltene Verbindung zeigt also genau dieselbe Zusammensetzung als die freie Säure; die Säure gehört demnach zu den wenigen, welche sich mit Basen verbinden, ohne Wasser abzugeben. Rechnet man nämlich von dem Kalisalze 11,39 % Kali ab, so erhält man für die Zusammensetzung der Säure:

67,71 Kohlenstoff,
3,37 Wasserstoff.

Dieselbe Substanz wurde ferner mit Ammoniak, essigsaurem Bleioxyd und Chlorbaryum behandelt; es bildeten sich dabei zwar Salze, aber es gelang mir nicht, dieselben in bestimmten Sättigungsgraden zu erhalten.

Beim Kochen der schwarzen Substanz mit essigsaurem Bleioxyd war eine starke Entwickelung von Essigsäure zu bemerken. Von dem erhaltenen Bleisalze, in welchem durchaus keine Essigsäure nachgewiesen werden konnte, gaben 0,392 Gr.

Digitized by Google

0,122 schwefelsaures Bleioxyd, woraus sich das Atomgewicht der Säure zu 4668,5 ergeben würde.

Beim Kochen mit Chlorbaryum wurde Salzsäure frei, während das erhaltene Barytsalz sich durchaus chlorfrei zeigte. 0,313 Gr. desselben gaben 0,052 schwefelsauren Baryt. Atomgewicht = 7821,1.

Das Ammoniaksalz zeigte folgende Zusammensetzung:

0,259 Gr. gaben 0,603 Kohlensäure = 64,3% Kohlenstoff,
0,090 Wasser = 3,8% Wasserstoff.

Eine der Kaliverbindung entsprechende Ammoniakverbindung müsste 63,8 Kohlenstoff und 4,1 Wasserstoff enthalten.

Zweite Bereitung.

0,244 Gr., bei 150° getrocknet, gaben:
0,072 Wasser = 3,28% Wasserstoff,
0,600 Kohlensäure = 67,99% Kohlenstoff.

0,500 Gr. gaben 0,227 schwefelsauren Baryt = 6,26% Schwefel.

Das durch Kochen der Säure mit Kalilauge erhaltene Kalisalz zeigte folgende Zusammensetzung:

0,476 Gr. gaben 0,098 schwefels. Kali = 11,13% Kali;
0,321 — — 0,066 — — = 11,11% —
0,360 — — 0,781 Kohlensäure = 59,98% Kohlenstoff,
0,096 Wasser = 2,96% Wasserstoff.

Nach Abrechnung des Kali's erhält man für die Zusammensetzung der Säure im Kalisalze, entsprechend der Zusammensetzung der freien Säure:

67,48% Kohlenstoff,
3,32% Wasserstoff.

Dritte Bereitung.

0,270 Gr. gaben 0,658 Kohlensäure = 67,37 p.C. Kohlenstoff,
0,081 Wasser = 3,33 — Wasserstoff.
0,273 — — 0,668 Kohlensäure = 67,65 — Kohlenstoff,
0,084 Wasser = 3,41 — Wasserstoff.
0,464 — — 0,227 schwefels. Baryt = 6,74 — Schwefel.

Ich bereitete von dieser Substanz das Kalisalz so wie das Barytsalz, letzteres durch Kochen mit essigsaurem Baryt.

0,474 Gr. des Kalisalzes gaben 0,104 schwefelsaures Kali = 11,8 p.C. Kali.

0,271 Gr. desselben gaben:

Digitized by Google

0,582 Kohlensäure = 59,38 p.C. Kohlenstoff,
0,069 Wasser = 2,82 — Wasserstoff.

0,491 Gr. gaben 0,203 schwefelsauren Baryt = 5,70 Schwefel,

entsprechend den vorhergehenden Verbindungen.

Das Barytsalz konnte nicht auf gleiche Sättigungsstufe gebracht werden.

0,423 Gr. gaben 0,106 schwefelsauren Baryt = 16,4 Baryt.

Diesen Versuchen zufolge scheint es, dass unter den angegebenen Umständen wirklich ein Product von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann. Ich schlage dafür den Namen *Thiomelansäure* vor.

Versucht man unter Zugrundelegung der Zusammensetzung des Kalisalzes, des einzigen, welches anscheinend gesättigt erhalten werden konnte, eine Formel für die Säure zu berechnen, so erhält man immer auf 1 At. Kali $1\frac{1}{2}$ At. Schwefel. Es scheint also die Säure zu den zweibasischen zu gehören.

Das Verhältniss, welches den gefundenen Zahlen am nächsten kommt, ist folgendes:

		Ber.	Gef. 1)	Gef. 2)	Gef. 3)	Gef. 4)	Mittel.
C_{80}	= 6114,8	67,88	67,63	67,99	67,37	67,65	67,66
H_{48}	= 299,5	3,32	3,34	3,28	3,33	3,41	3,34
S_3	= 603,5	6,69	7,06	6,26		6,74	6,65
O_{20}	= 2000,0	22,11					22,35.
	9017,8						

Das Kalisalz würde enthalten:

		Ber.	Gef. 1)	Gef. 2)	Gef. 3)	Mittel.
C_{80}	= 6114,8	59,96	59,98	59,98	59,38	59,78
H_{48}	= 299,5	2,93	2,95	2,96	2,82	2,91
S_3	= 603,5	5,91			5,70	5,70
O_{20}	= 2000,0	19,63				20,26
K_2	= 1179,8	11,57	11,39	11,13	11,11—11,8	11,35.
	10197,6					

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen ist so gross, dass die aufgestellte Formel einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhält. Indessen lege ich derselben doch keinen besondern Werth bei, da es

Digitized by Google

ausser der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Substanz von drei Bereitungen, an jeder Garantie für die Reinheit der untersuchten Säure fehlt. Als ich bei einem Versuche, die Säure darzustellen, eine höhere Temperatur anwendete, als bei der Bereitung der drei übereinstimmenden Producte, und die Masse so lange erhitzte, bis sie trocken zu werden begann, erhielt ich ein Product, dessen Zusammensetzung schon merklich abweichend war.

0,220 Gr. gaben 0,045 Gr. Wasser = 2,26 p.C. Wasserstoff,
0,547 — Kohlens. = 68,74 p.C. Kohlenstoff.

Anderweite Untersuchungen haben mich verhindert, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

Der Vergleichung wegen habe ich endlich auch die schwarze Substanz untersucht, welche sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzgeist bildet. Hr. Schweizer hatte die Güte, diese Verbindung in meinem Laboratorium aus einem Holzgeiste darzustellen, der nicht ganz frei von Xylit zu sein schien. 8 oder 10 Th. Schwefelsäure wurden mit dem Holzgeiste so lange erwärmt, bis die Masse fest zu werden begann und keine brennbaren Gase mehr entwickelte. Die Zusammensetzung der erhaltenen Substanz zeigte sich sehr von der der beschriebenen Thiomelansäure verschieden:

0,357 Gr. gaben	0,056	Wasser	=	1,73%	Wasserstoff,
	0,867	Kohlensäure	=	67,14%	Kohlenstoff;
0,557 — —	0,057	schwefels. Baryt	=	1,40%	Schwefel,
				29,73%	Sauerstoff.

XXX.

Ueber den Zustand des Harnstoffes im Harne.

Von

L. R. LECANU.

(Im Auszuge aus den *Ann. de chim. Mai 1840.*)

Nach Persoz (*Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*) präexistirt der Harnstoff nicht ganz gebildet im Harne, sondern erzeugt sich unter gewissen Umständen, vorzüglich unter dem Einflusse der Wärme, auf Kosten der Bestandtheile des Harns. Als Beweis dafür giebt Persoz folgenden Versuch

Digitized by Google

an. Wenn man den Harn einer Temperatur von — 13 bis — 18° aussetzt, so sieht man ihn von aussen nach innen erstarren. Im Mittelpuncte der Masse bleibt ein nicht krystallisirender Sirup, in welchem Salpetersäure keinen Niederschlag hervorbringt; erhitzt man ihn aber einige Augenblicke, ohne ihn zu concentriren, so liefert er sofort eine reichliche Menge von salpetersaurem Harnstoff.

Nach Morin enthält der Harn statt des Harnstoffes die Chlorverbindung eines eigenthümlichen Radicals H_2N_4, welches er *Uril* nennt und das unter dem Einflusse der Salpetersäure Chlor verlieren, 1 At. Sauerstoff und 2 At. Kohlenstoff aufnehmen und sich in Harnstoff verwandeln soll.

Diese Meinung gründet sich auf die Beobachtung, dass der rohe Harnstoff, welchen man durch Ausziehung des abgedampften Harns mit Alkohol und Krystallisation erhält, mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag giebt, dessen Menge weit mehr beträgt, als den beigemengten Chlorüren der fixen Basen zugeschrieben werden könnte, während dieser Ueberschuss auch nicht von der Anwesenheit von Salmiak abzuhängen scheint, da die wässrige Auflösung der Substanz, mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Aetzkali zusammengebracht, grün bleibt und keinen Ammoniakgeruch entwickelt, was mit einer salmiakhaltigen Harnstoffauflösung der Fall ist.

Endlich glauben O. Henry und Cap *), dass der Harnstoff sich als milchsaures Salz im Harne befinde.

In der That, sagen sie, wenn man zur Sirupsdicke abgedampften und filtrirten Harn mit Alkohol von 40° versetzt, so fällt der milchsaure Harnstoff in kleinen krystallinischen, sauren und hygroskopischen Körnern nieder. Werden diese mit siedendem Alkohol und Zinkoxydhydrat behandelt, so bilden sie im Alkohol unlösliches milchsaures Zinkoxyd, während sich Harnstoff im Alkohol auflöst.

Wenn ferner abgedampfter und filtrirter Harn mit kohlensaurem Kalk gesättigt und die Flüssigkeit bis zum Erscheinen eines neuen salzigen Absatzes abgedampft wird, so giebt er, ihrer Angabe zufolge, an ein Gemisch von 2 Th. Alko-

---

*) D. J. Bd. XIV. S. 500.

Digitized by Google

hol von 30° und 1 Th. Aether milchsauren Harnstoff ab, welchen man durch Abdampfen in festem Zustande erhält.

Ich habe die Versuche, welche zu diesen widersprechenden Meinungen geführt haben, wiederholt und bin dabei zu abweichenden Resultaten gelangt.

1.

Ich setzte wiederholt den Nachtharn vollkommen gesunder Individuen 18 — 24 Stunden lang einer Temperatur von — 10 bis — 12° C. aus. Die gefrorne Masse wurde schnell zertheilt und in einem Glastrichter, in dessen Oeffnung etwas Baumwolle gebracht war, abtropfen gelassen, um den noch flüssigen Antheil zu erhalten. Dieser gab jedes Mal bei Zusatz von Salpetersäure eine reichliche Menge blättriger perlmutterglänzender Krystalle von salpetersaurem Harnstoff und bei Zusatz von Kleesäure in angemessener Menge einen reichlichen körnigen Absatz von kleesaurem Harnstoff. Andrerseits gab der mit der Hälfte seines Volumens Salpetersäure vermischte Harn ohne Einwirkung der Wärme Blättchen von salpetersaurem Harnstoff, wenn er einige Stunden der Kälte ausgesetzt wurde.

Zufolge dieser Resultate und der bekannten Eigenschaften gewisser krankhafter Harne, schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Absatz von salpetersaurem Harnstoff mit Salpetersäure zu liefern, so wie der Eigenschaft jedes gesunden Harns, salpetersauren Harnstoff zu geben, wenn man ihn im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft hat, kann man gewiss nicht annehmen, dass der auf die gewöhnliche Art erhaltene Harnstoff ein durch den Einfluss der Wärme erzeugtes Product sei.

2.

Im Wasserbade zur Sirupsdicke abgedampfter Harn wurde in 5 — 6 Vol. käuflichen Alkohol eingerührt. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt, sodann im Wasserbade bis zur Sirupsconsistenz abgedampft, erkalten gelassen, durch Abgiessen von den gebildeten Krystallen getrennt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit kaltem Alkohol von 45° behandelt, welcher eine feste Masse zurückliess, die wesentlich aus schwefelsauren, salzsauren, phosphorsauren und milchsauren Alkalien, etwas

Digitized by Google

Salmiak und Harnstoff bestand, welchen siedender Alkohol von 45° auszog, und endlich die neue weingeistige Lösung abgedampft.

Sie lieferte als Rückstand eine saure zerfliessliche, röthlichgelbe Masse von Honigconsistenz, die in Alkohol, selbst bei der gewöhnlichen Temperatur, sehr löslich war. Auf ungeleimtem Papier der Luft ausgesetzt, trennte sie sich

a) in eine Substanz, welche vom Papier absorbirt wurde, sich durch Alkohol aus demselben ausziehen liess und unter andern freie Milchsäure, milchsaures Kali, Harnstoff und salzsaures Ammoniak enthielt, von deren Anwesenheit man sich leicht durch die später anzugebenden Verfahrungsweisen überzeugen konnte;

b) in eine weisse, theils aus Nadeln, theils aus Blättchen bestehende Masse, die an der Luft unveränderlich war, einen salzigen Geschmack besass und fast ohne Schwärzung sich in Gestalt weisser Dämpfe verflüchtigen liess, die hauptsächlich aus salzsaurem und kohlensaurem Ammoniak bestanden, und als Rückstand Spuren von schwefelsauren, salzsauren, phosphorsauren und kohlensauren Alkalien hinterliess. Mit feuchtem Kali zusammengebracht, entwickelte sie Ammoniak, was beim Harnstoff nicht der Fall ist. In Alkohol von 45° war sie in der Kälte auflöslich, noch mehr in der Siedehitze. Beim Erkalten schied sie sich zum Theil in unregelmässigen Krystallen zum Theil in cubischen, ziemlich regelmässigen Krystallen aus. In kaltem destillirtem Wasser war sie sehr löslich. Salpetersäure bewirkte in der wässrigen Lösung die Fällung von salpetersaurem Harnstoff. Salpetersaures Silberoxyd gab einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber. Schwefelsaures Kupferoxyd und Aetzkali färbten das Gemenge blau.

Die Substanz war offenbar ein Gemenge von viel Harnstoff mit etwas Salmiak und Spuren von anderen Salzen. Durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren in Alkohol erhielt ich daraus einerseits eine Verbindung von Harnstoff und Salmiak in cubischen Krystallen, ähnlich der von Dumas erwähnten, andrerseits Harnstoff in prismatischen farblosen Krystallen, die löslicher in Alkohol waren als die erwähnte Verbindung und sich den nachstehenden Versuchen zufolge als fast rein betrachten liessen. Sie verflüchtigten sich, ohne einen kohligen

Digitized by Google

oder salzigen Rückstand zu hinterlassen. Sie entwickelten mit feuchtem Kali kein Ammoniak. Die wässrige Auflösung reagirte neutral und gab mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali keine blaue Färbung, sie trübte das salpetersaure Silberoxyd entweder nur sehr schwach oder gar nicht.

Hieraus ergiebt sich, ganz abgesehen von anderen Gründen, dass die Existenz des Urilchlorürs nicht angenommen werden kann, da die von Morin angewandte Substanz salzsaures Ammoniak enthielt, welches sowohl die Erscheinung dieses Salzes unter den Destillationsproducten, als die Bildung des Chlorsilbers beim Zusammenbringen mit salpetersaurem Silberoxyd erklärt u. s. w.

3.

Eine gewisse Menge Harn wurde auf $\frac{7}{8}$ ihres Volumens abgedampft, abfiltrirt und die saure braune Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Alkohol von 40° versetzt. Es bildeten sich saure hygroskopische Krystalle. Diese Krystalle, auf einem Trichter mit kaltem Alkohol gewaschen, bis sie völlig entfärbt waren, verloren ihre saure Beschaffenheit und das Vermögen, bei der Behandlung mit siedendem Alkohol und Zinkoxydhydrat Harnstoff und milchsaures Zinkoxyd zu liefern. Sie zeigten endlich nur noch die bekannten Eigenschaften eines Gemenges schwefelsaurer Alkalisalze mit einer sehr kleinen Menge phosphorsaurer und salzsaurer Salze.

Die krystallinische Masse besass die Eigenschaften, zufolge deren man sie für milchsauren Harnstoff angesehen hat, nur vermöge eingemengter freier Milchsäure und freien Harnstoffes, die man einzeln auffinden kann, wenn man den zum Waschen angewandten Alkohol zur Trockne abdampft und das Product zwischen Fliesspapier auspresst.

4.

Zur Sirupsdicke abgedampfter und erkalteter Harn wurde filtrirt, mit kohlensaurem Kalk behandelt, von Neuem filtrirt und so lange abgedampft, bis beim Erkalten ein salziges Product erschien; darauf wurde die Masse mit 2 Th. Alkohol von 33° und 1 Th. Aether in einer Flasche geschüttelt. Sie giebt dabei, ausser schwefelsauren, phosphorsauren und salzsauren Al-

Digitized by Google

kalien, freie Milchsäure *), ein milchsaures Alkali, Harnstoff und Salmiak ab. Der Beweis dafür liegt darin, dass, wenn man die alkoholisch-ätherische Lösung zur Trockne abdampft und den Rückstand in Alkohol von 45° auflöst, fast die ganze Menge des milchsauren Alkali's zurückbleibt, das sich erkennen lässt an seiner Zersetzbarkeit in der Hitze, wobei es einen beträchtlichen kohligen und sehr alkalischen Rückstand hinterlässt, ferner daran, dass es mit den concentrirten Auflösungen des schwefelsauren Zinkoxyds und des salzsauren Kalkes weisse, in Alkohol unlösliche, in kaltem Wasser wenig und in heissem sehr lösliche Niederschläge giebt, während die Milchsäure, der Harnstoff und der Salmiak sich auflösen. Diese liessen sich trennen, indem das Gemenge derselben auf Filtrirpapier gebracht wurde. Die Milchsäure wurde nebst etwas Salmiak und Harnstoff vom Papier eingesogen, Salmiak und Harnstoff blieben zurück, in letzterem konnte durch Zinkoxydhydrat keine Milchsäure aufgefunden werden.

Diese Versuche scheinen vollständige Beweise gegen die Existenz eines milchsauren Harnstoffes im Harn abzugeben.

Ich schliesse aus meinen Versuchen:

1) dass die Ausziehung des Harnstoffes nach den Verfahrungsweisen, bei welchen Wärme angewandt werden muss, keinesweges, wie Persoz glaubt, eine Folge der Erzeugung dieses Stoffes unter dem Einflusse der Wärme ist;

2) dass das Urilchlorür Morin's nichts als ein inniges Gemenge oder vielmehr eine Verbindung von Harnstoff und Salmiak ist;

3) dass die Verfahrungsweisen, durch welche Cap und Henry milchsauren Harnstoff aus dem Harne ausgezogen zu haben glaubten, nur Gemenge geben, in welchen Harnstoff und Milchsäure sich im freien Zustande befinden;

4) dass endlich der Harnstoff aus dem Harne ziemlich rein durch Alkohol ausgezogen werden kann, ohne Anwendung von Säuren oder Alkalien, von welchen man glauben könnte, dass sie die natürliche Verbindung des Harnstoffes zerstören.

---

*) Wenn keine freie Milchsäure vorhanden sein soll, muss man den Harn mit dem kohlensauren Kalke kochen lassen.

Digitized by Google

XXXI.

Noch Etwas über den Jodgehalt des Leberthrans.

Von

W. STEIN.

Seitdem Hr. Medicinalrath Kopp die erste Idee zur Aufsuchung von Jod im Leberthran gegeben hatte, wurde dieser schon so oft und von so verschiedenen Chemikern untersucht, dass am allerwenigsten noch etwas über die Methode zu sagen nöthig scheinen möchte. Und doch ist es gerade dieser Punct, worauf ich die Aufmerksamkeit derjenigen lenken muss, die im Leberthran das Jod suchen und finden wollen. — Die erste, von Hopfer angewandte Methode ist die einzig untrügliche, aus Gründen, die ich sogleich anführen werde.

Ich hatte vor längerer Zeit einen Leberthran zu untersuchen, den ich verseifte, um dann die Seife durch Schwefelsäure zu zersetzen und in der von den Fettsäuren geschiedenen Flüssigkeit das Jod zu suchen, wie es Hr. Prof. L. Gmelin früher in den *Ann. d. Pharm.* angegeben hatte. Hr. Prof. Gmelin hatte in seinem Falle kein Jod gefunden, was sich später daraus erklärte, dass er keinen ächten Leberthran gehabt hatte. Ich fand auch kein Jod, hatte aber gleichwohl einen ächten Leberthran, denn als ich von derselben Seife einen Theil, den ich zu einem zweiten Versuche zurückbehalten hatte, verkohlte, konnte ich es sehr deutlich in dem Auszuge des verkohlten Rückstandes erkennen. Auch in der Unterlauge der eben genannten Seife war kein Jod zu entdecken; diess schien zu beweisen, dass das Jod bei der Verseifung nicht vom Thrane getrennt werde und auch bei Zersetzung der Seife durch eine Säure sich nicht davon abscheiden lasse.

Hr. Prof. Erdmann hatte vor einiger Zeit in zwei für ächt ausgegebenen Leberthransorten, einer hellen und einer dunkeln, nach der von Hrn. Prof. Gmelin im Septemberheft der *Ann. d. Pharm.* angegebenen Methode kein Jod gefunden.

Da es mir nun wahrscheinlich war, dass man dasselbe nur durch Zerstörung des Thrans finden könne, so untersuchte ich in Hrn. Prof. Erdmann's Laboratorium diese beiden Sorten

Digitized by Google

Leberthran ebenfalls und konnte wirklich durch Verkohlung der Seife die Gegenwart des Jods darthun.

Dabei verfuhr ich auf folgende Weise: ¼ Pfd. ungefähr von jeder Thransorte wurde mit Kalilauge verseift und 1) die Unterlauge zur Untersuchung abgeschieden, 2) ein Theil der Seife verkohlt, 3) ein anderer durch Schwefelsäure zersetzt, 4) die abgeschiedenen Fettsäuren mit Wasser gut ausgewaschen und wieder mit Kali verseift und verkohlt. In der Unterlauge fand sich nur beim braunen Thran eine Spur von Jod; 2 zeigte die Gegenwart von Jod in beiden Sorten; in 3 war bei beiden Sorten nichts zu finden, dagegen fand es sich bei den Fettsäuren im 4. Versuche. Dieser ist entscheidend, eben so wie ein später anzuführender, in welchem jodfreiem Fischthran künstlich das Jod zugesetzt worden war, denn er beweist, wie hartnäckig das Jod dem Fette anhängt, wenn man es nicht als in die Zusammensetzung *) desselben eingegangen annehmen will. In der Unterlauge lässt sich das Jod dessenungeachtet in einigen Fällen nachweisen. Es ist nämlich ein Theil des Thrans sehr schwer verseifbar und geht dann mit in die Unterlauge, in der sich auch etwas Seife befinden kann; dampft man daher dieselbe ab und erhitzt dabei so stark, dass Verkohlung stattfindet, so muss natürlich das Jod frei und durch Reagentien erkennbar werden. Ein andrer Fall ist der, wo dem Thran Jod beigemischt worden war. Ich setzte einer durch Verkohlung der Seife für jodfrei erkannten Fischthransorte in einem Versuche freies Jod und in einem andern Jodkalium zu. Ein Theil des so zubereiteten Thrans wurde nun mit Alkohol geschüttelt, ein andrer verseift, die Seife aber eben so behandelt, wie es oben bei dem ächten Leberthran angegeben ist. Im Alkohol, in der Unterlauge und *in den abgeschiedenen Fettsäuren* war Jod enthalten, in den abgeschiedenen Flüssigkeiten aber nicht. — Der ächte jodhaltende Leberthran giebt an

*) Hierfür spricht die Nichtausziehbarkeit durch Alkohol; dass es aber nicht an eine Basis gebunden darin enthalten ist, geht daraus hervor, dass man beim Verkohlen des Thrans für sich es nicht im Rückstande findet und dass sich nach Gmelin's Beobachtung eine Jodsauerstoffverbindung beim Verseifen bildet.

Digitized by Google

den Alkohol kein Jod ab; man hat also hierin ein Mittel, um verfälschten vom ächten zu unterscheiden.

Aus dem bis jetzt Gesagten geht hervor, dass man das Jod im Leberthran mit Sicherheit nur durch Verkohlung der Seife entdecken kann, und zwar verfährt man am besten auf folgende Weise: Man behandelt wenigstens $\frac{1}{4}$ Pfd. des zu untersuchenden Thrans mit einem Ueberschusse von mässig verdünnter Kalilauge bei einer nicht bis zum Kochen der Masse gehenden Temperatur so lange, bis alle Flüssigkeit verdampft ist. Den Rückstand trägt man portionenweise, weil die erhitzte Masse leicht übersteigt, in einen geräumigen Tiegel und verkohlt ihn mit der Vorsicht, dass man gegen das Ende der Operation einen gut passenden Deckel auf den Tiegel setzt, um das Verflüchtigen der gebildeten Jodverbindung zu verhindern. Den kohligen Rückstand kocht man einige Male mit Alkohol aus, dampft zur Trockne ab, löst in sehr wenig Wasser, übersättigt mit etwas Schwefelsäure und fügt nun entweder Schwefelkohlenstoff oder ein wenig frischen Kleister mit einem Tropfen Chlorkalklösung zu. Auf diese Weise findet man die geringste Spur von Jod, und in der That ist in dem ächten Leberthran auch immer nur eine Spur davon enthalten.

XXXII.

Ueber die Darstellung des unterschweflichtsauren Natrons.

Von

C. F. CAPAUN.

Die jetzige häufige Verwendung des unterschweflichtsauren Natrons zum Daguerrotyp ist die Veranlassung, dass ich über die zweckmässigste Bereitungsart mehrere Versuche anstellte, da ich die Erfahrung gemacht hatte, dass, so einfach die Darstellung auch zu sein scheint, es doch gewöhnlich mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist, dasselbe in schönen Krystallen zu bekommen. Die Ursachen des öftern Misslingens bei den gewöhnlichen Bereitungsarten sind nämlich entweder der Umstand, dass die Auflösung desselben rasch in schweflichtsaures und dann in schwefelsaures Natron übergeht, oder dass

Digitized by Google

die Anwesenheit von Schwefelnatrium die Krystallisation ganz verhindert oder verzögert und die endlich erhaltenen Krystalle von eingeschlossenem Schwefelnatrium, welches durch Waschen nicht entfernt werden kann, gelb erscheinen.

Die Oxydirung des unterschweflichtsauren Natrons kann auf zweierlei Weise geschehen, entweder durch Abscheidung von Schwefel oder durch Aufnahme von Sauerstoff. Ersteres geschieht in verschlossenen, letzteres in offenen Gefässen. Dass die unterschweflichte Säure sich sehr leicht in Schwefel und schweflichte Säure zersetzt, ist eine bekannte Sache. Aber nicht allein die freie Säure, sondern auch die gebundene hat, wenn auch in einem viel geringeren Grade als erstere, das Bestreben, sich zu zersetzen, und deshalb wird selbst in einem wohlverschlossenen Glase eine Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes mit der Zeit Schwefel abscheiden. Selbst bei vollkommner Abhaltung der atmosphärischen Luft machte ich die Bemerkung, dass Schwefel ausgeschieden wurde, so lange bis die Auflösung nur schweflichtsaures Natron enthielt. Wird diese Neigung, sich höher zu oxydiren, nun noch durch den Zutritt der Atmosphäre begünstigt, so wird alsbald die höchste Oxydationsstufe, schwefelsaures Natron, gebildet. Bei Erwägung dieses Umstandes ist leicht einzusehen, dass das unterschweflichtsaure Natron sehr leicht schon beim Verdampfen der Auflösung, besonders wenn dieses langsam geschieht, in schweflichtsaures und schwefelsaures übergehen kann.

Die in den Lehrbüchern angegebenen Vorschriften zur Bereitung des unterschweflichtsauren Natrons sind folgende:

1. Durch eine Auflösung von kohlensaurem oder ätzendem Natron wird so lange schweflichtsaures Gas geleitet, als dieses absorbirt wird. Die erhaltene schweflichtsaure Natronlösung wird alsdann mit Schwefel digerirt, filtrirt, zur Sirupsdicke verdampft und krystallisiren gelassen.

Bei dieser Methode ist die möglichste Abhaltung der atmosphärischen Luft sehr nothwendig. Obgleich ich die Verdampfung der filtrirten Auflösung in einer Retorte vornahm, so machte ich doch die Bemerkung, dass vom ersten Augenblick an sich die Flüssigkeit von ausscheidendem Schwefel trübte und dass diese Trübung fortwährend zunahm, so dass zuletzt, als die Flüssigkeit zur Krystallisation hingesetzt werden

Digitized by Google

sollte, erst durch Filtriren eine Menge Schwefel abgeschieden werden musste, die nach einiger Zeit erhaltenen Krystalle aber nur aus schwefelsaurem Natron bestanden. Die Mutterlauge enthielt ausser schwefelsaurem Natron auch schweflichtsaures.

2. In eine Auflösung von Schwefelnatrium soll so lange schweflichte Säure geleitet werden, bis die Farbe verschwunden ist. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel getrennte Flüssigkeit soll dann zur Sirupsdicke verdampft und zur Krystallisation hingesetzt werden.

Diese Methode würde der erstern, da man das längere Digeriren mit Schwefel nicht nöthig hat und deshalb schneller das Präparat fertigen kann, vorzuziehen sein, wenn nicht ebenfalls die beim Abdampfen fortwährende Schwefelausscheidung sehr bald eine höhere Oxydationsstufe bedingte.

3. Eine concentrirte Auflösung von Schwefelnatrium in Wasser oder Alkohol soll der Luft ausgesetzt werden, wodurch unterschweflichtsaures Natron gebildet wird und auskrystallisirt.

Ohne Zweifel wäre diese Methode, besonders die mit Alkohol, die empfehlenswertheste, wenn nicht die Oxydation des Schwefelnatriums eine zu lange Zeit erforderte. Ich habe eine wässrige Auflösung vier Wochen der Luft ausgesetzt, ohne eine Entfärbung der Flüssigkeit oder Krystallisation von unterschweflichtsaurem Natron bemerkt zu haben. Eine alkoholische Auflösung erforderte allerdings eben so lange Zeit, um eine bedeutende Entfärbung erkennen zu lassen; allein durch die Unauflöslichkeit des unterschweflichtsauren Natrons in Alkohol wird wenigstens eine Krystallisation in dem Maasse bedingt, wie die Oxydation vor sich schreitet, und deshalb habe ich auch Krystalle von ziemlicher Grösse erhalten können. Hierbei aber ist der Umstand unangenehm, dass die Krystalle gewöhnlich von eingeschlossenem Schwefelnatrium gefärbt sind und selbst durch anhaltendes Waschen mit Alkohol nicht vollkommen weiss erhalten werden können.

Um nun diese Uebelstände, nämlich vorzugsweise die höhere Oxydirung des unterschweflichtsauren Salzes, wenn das Präparat auf die eine Weise, und das Gefärbtsein der Krystalle, wenn es auf die andre Weise bereitet wird, zu vermindern, zugleich aber auch den Vortheil zu haben, in der kürzesten Zeit eine bedeutende Menge des Salzes darstellen zu können,

Digitized by Google

modificirte ich die angegebenen Bereitungsarten auf die folgende Weise, wodurch ich ein Präparat erhielt, welches nichts zu wünschen übrig lässt.

Eine verdünnte Aetznatronlösung koche ich mit Schwefel, so lange sich solcher noch darin auflöst. Die von dem nicht aufgelösten Schwefel klar abgegossene Flüssigkeit wird zum Abkühlen bei Seite gesetzt und alsdann in dieselbe ein Strom von schweflichtsaurem Gas geleitet, bis eine von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Probe noch eine weingelbe Farbe hat, also noch etwas unzersetztes Schwefelnatrium enthält, *keineswegs aber farblos erscheint.* Die Flüssigkeit wird jetzt filtrirt und in einer Porcellanschale bei raschem Feuer zur Sirupsconsistenz verdampft. Obgleich während des Verdampfens die atmosphärische Luft nicht abgeschlossen ist, so ist doch nicht zu befürchten, dass das unterschweflichtsaure Natron sich höher oxydiren werde, weil der Sauerstoff der Atmosphäre seine oxydirende Wirkung erst auf das Schwefelnatrium geltend machen muss, bevor er jenes in einen höhern Oxydationszustand versetzen kann. Die zur Sirupsconsistenz abgedampfte Flüssigkeit wird, wenn es nöthig ist, filtrirt, nach dem Erkalten mit ihrem halben Volumen Alkohol vermischt und gut umgeschüttelt. Nach einigen Minuten theilt sich die Flüssigkeit in zwei Theile; die alkoholische nimmt die obere Hälfte ein und ist goldgelb gefärbt, während die untere wässrige wasserhell ist. Der Alkohol hat also alles Schwefelnatrium aufgenommen, während das unterschweflichtsaure Natron im Wasser aufgelöst geblieben ist. Nun wird das Gefäss ruhig bei Seite gesetzt, damit das unterschweflichtsaure Natron unter der Decke der alkoholischen Schwefelnatriumlösung in Krystallen anschiessen könne, welches nach etwa 12 Stunden erfolgt. Um die Krystalle gut sammeln zu können, nimmt man zum Mischen der Auflösung mit Alkohol eine Phiole oder ein anderes passendes Gefäss mit weiter Oeffnung. Die erhaltenen Krystalle sind, wenn nicht zu kleine Quantitäten verarbeitet worden, von bedeutender Grösse, dabei ohne alle gelbliche Färbung, und lassen, wenn sie in Wasser gelöst und mit Säure versetzt werden, unter Entwickelung von schweflichter Säure eine bedeutende Menge Schwefel fallen.

Digitized by Google

XXXIII.

Ueber Verhalten und Zusammensetzung einer Reihe von fetten Körpern

ist unter der Leitung des Hrn. Prof. Liebig eine Untersuchung ausgeführt worden, deren Resultate zum grossen Theile bereits in den *Ann. d. Pharmacie 1840. Jul. u. Aug.* erschienen sind.

„Eine wahrhaft seltene Vereinigung von Kräften," so äussert sich Hr. Prof. Liebig über diese Arbeiten, „macht allein es möglich, einen Cyklus von Untersuchungen dieser Art, über deren Schwierigkeiten man sich nicht täuschen konnte, zu einem glücklichen Ende zu bringen.

Die zu lösenden Fragen, welche zur Aufgabe genommen wurden, waren folgende:

Die festen Fette, welche keine Spur Margarinsäure enthalten, liefern bei der trocknen Destillation Margarinsäure. Wie und auf welche Weise kann Margarinsäure aus Talg- oder Oelsäure entstehen?

Diese Frage setzte die genaueste und zuverlässigste Kenntniss der Zusammensetzung der Talg-, Margarin- und Oelsäure voraus.

Hr. Prof. Dr. Redtenbacher aus Prag übernahm die Untersuchung der Talgsäure so wie der Säure in den trocknenden Oelen, Hr. Dr. Varrentrapp aus Frankfurt die der Margarinsäure und der Oelsäure in den schmierigen Oelen, dem Menschenfett, Olivenöl und Mandelöl.

An diese Frage knüpfte sich eine Untersuchung über den Ursprung der Fettsäure so wie über den durchdringend riechenden Stoff, den Berzelius mit Akroleïn bezeichnet hat.

Die Zusammensetzung und Bildungsweise der Elaidinsäure wurde von Hrn. Dr. Meyer zur Aufgabe genommen.

Die genaue Untersuchung der Cocostalgsäure so wie der Producte, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf fette Körper entstehen, übernahm Hr. Bromeis aus Cassel.

Eine andere, über die Zusammensetzung der Margarinsäure im Palmöl und der Säure in der Cacaobutter, Hr. Stenhouse aus Glasgow.

Eine sechste, über die Zusammensetzung der fetten Materien der Muscatbutter und des Wachses, nahm Hr. Playfair aus Calcutta zur Aufgabe."

Die Anführung einiger der hauptsächlichsten bis jetzt veröffentlichten Resultate wird hinreichen, auf die Wichtigkeit dieser wahrhaft grossartigen Arbeit aufmerksam zu machen.

Die wasserfreie Talgsäure ist nach Redtenbacher's Untersuchung $C_{68} H_{132} O_5$. Das Hydrat ist $C_{68} H_{136} O_7$. An die Stelle der zwei At. Wasser treten bei der Verbindung mit diesen Basen 2 At. Silberoxyd, Bleioxyd u. s. w.

Bei der Destillation der Talgsäure bildet sich aus derselben Margarinsäure, oder aus der Rindstalgsäure wird die Säure des Menschenfetts. Die Nebenproducte sind Wasser, Margaron, Kohlensäure und ein Kohlenwasserstoff $C_{34} H_{68}$.

Die wasserfreie Margarinsäure ist nach Varrentrapp $C_{34} H_{66} O_3$. Sie verbindet sich mit 1 At. Basis. Das Hydrat ist $C_{34} H_{68} O_4$.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure liefert nach Bromeis Margarinsäure, Korksäure und Bernsteinsäure. Aus der Oelsäure entstehen dabei Korksäure, Pimelinsäure $C_7 H_{10} O_3 + aq.$, Adipinsäure $C_{14} H_{18} O_7 + aq.$, Lipinsäure u. s. w.

Meyer fand die Zusammensetzung der *reinen* Elaidinsäure $= C_{72} H_{132} O_5$. Sie ist eine zweibasische Säure.

Die Fettsäure (*ac. sebacicum*) ist nach Redtenbacher's Untersuchung, übereinstimmend mit Dumas's Versuchen, $C_{10} H_{16} O_3$. Sie ist eine einbasische Säure, ihr Hydrat $C_{10} H_{18} O_4$. Die Fettsäure ist nur Destillationsproduct der Oelsäure; Talgsäure und Margarinsäure geben keine Spur davon.

Die Oelsäure ist von Varrentrapp untersucht worden. Ihre Zusammensetzung ist $C_{44} H_{78} O_4$. Ihr Hydrat ist $C_{44} H_{80} O_5$; ein At. Wasser in derselben kann durch Metalloxyde vertreten werden, sie ist also eine einbasische Säure.

Mit Kalihydrat erhitzt, giebt sie Wasserstoffgas und die neue Säure $C_{32} H_{60} O_3$, die mit 1 At. W. Hydrat, mit 1 At. Basis Salze liefert. Reine Elaidinsäure liefert eine mit der aus Oelsäure entstandenen vollkommen identische Säure.

Digitized by Google

XXXIV.

Chemische Notizen.

Von

LEYKAUF.

(Aus Leuchs's Allg. polytechn. Zeitung. Septbr. 1840.)

1. Ueber das Verhalten einiger auf Baumwollenzeugen befestigten Farben in der Kette der galvanischen Säule.

Befeuchtetes *Saflorrosa* wird am positiven Pol vollkommen weiss gebleicht, am negativen in ein sehr schönes Gelb verwandelt, welches durch Essigsäure wieder geröthet wird. Eben so röthet es der positive Pol, bleicht es aber bei fortgesetzter Einwirkung.

Befeuchtetes feinstes *Türkischroth* wird am positiven Pol schnell weiss gebleicht. Am negativen bei schwacher Säule bleibt es unverändert, bei stärkerer wird es vollkommen blau, ja selbst schwarz.

Indigblau gefärbtes Garn wird am positiven Pol weiss, am negativen bleibt es bei schwachen Säulen unverändert, bei starken grünt sich die Farbe. *Lila* aus Zinnsalz und Blauholz wird am positiven Pol zuerst röthlich, dann weiss, am negativen bläulich. Die Säule war so stark, dass sie Wasser kräftig zersetzte. Der Sauerstoff, der sich an den feuchten Garnen aus dem Wasser entwickelt, bleicht folglich alle Farben. Die Dräthe waren von Platin, somit ohne Wirkung auf die Farben. Der negative Pol verdunkelte durch Wasserstoffentwickelung fast jede Farbe und reagirte nur bei weit stärkeren Säulen, ein Beweis, dass die Umänderung der Farben durch den Wasserstoff schwieriger ist, als die durch Sauerstoff. In praktischer Hinsicht ist besonders die Beobachtung über das Saflorrosa interessant, da sie die Möglichkeit andeutet, den gelben Farbstoff, dessen Auswaschen bisher so lästig wird, durch Sauerstoff in rothen umzuändern.

2. Ueber den Chlorgehalt der gebleichten Baumwollengarne.

Die mit Chlor gebleichten Baumwollengarne enthalten, selbst bei dem sorgfältigsten Auswaschen und nach Monate langem Liegen oder Lüften noch Chlor. Baumwollenfaser,

Digitized by Google

auf's Sorgfältigste von seinen anhängenden Stoffen nach den bekannten Verfahrungsarten gereinigt, mit reinem Chlorgas gebleicht, in destillirtem Wasser sorgfältig gewaschen und mehrere Wochen lang der freien Luft ausgesetzt, abermals mit destillirtem Wasser gewaschen und mit saurem salpetersaurem Silber in der Wärme behandelt, lieferte noch Chlorsilber. Dasselbe ergab sich, wenn die Baumwolle mit Kali zerstört, durch Salpetersäure die Flüssigkeit gesäuert und mit salpetersaurem Silber versetzt wurde. Ohne Zerstörung der Faser möchte das Vorhandensein des Chlors nur schwer nachzuweisen sein. Es scheint sogar dieses Chlor eine chemische Verbindung mit dem Garne eingegangen zu sein.

3. *Ueber die Auflöslichkeit des Zinnoxydes bei der Fällung mit kohlensaurem Natron aus verschiedenen auflöslichen Salzen in der Wärme.*

In manchen Fällen fällt man das Zinnoxydul durch kohlensaures Natron. Da man zur Entfernung aller Salzsäure aus dem Zinnoxydul immer eines Ueberschusses von kohlensaurem Natron bedarf, so ist zu bemerken, dass, wenn die Temperatur über 40° C. ist, eine bedeutende Menge des Zinnoxyduls im kohlensauren Natron gelöst bleibt. Eben so verhält es sich mit dem Kupferoxyd. Man kann sich davon überzeugen, wenn man, noch während die Flüssigkeit warm ist, filtrirt und mit Schwefelkalium reagirt, oder erkalten lässt, wo im letzten Fall das Zinnoxydul niederfällt. Da dieser Niederschlag, sorgfältig auf Fliesspapier getrocknet und mit Säure behandelt, noch Kohlensäure entwickelt und einen Natrongehalt zeigt, so würde sich vielleicht bei näherer Untersuchung ergeben, dass es ein Doppelsalz von kohlensaurem Zinnoxydul und kohlensaurem Natron ist, was auch seine äusserlichen Eigenschaften anzeigen.

4. *Bessere Art, Phosphor aus Knochen zu bereiten.*

Unter Beziehung auf die Abhandlung, die wir bereits Jahrgang 1835. S. 29 über Phosphorbereitung mittheilten, lassen wir hier nachträglich einige Verbesserungen folgen, wodurch mehr Phosphor erhalten ($17\frac{0}{0}$), die Arbeit weniger gefährlich und einfacher, die zweite Destillation aber ganz unnöthig wird.

Digitized by Google

Bekanntlich entbinden sich bei der ersten Destillation des Phosphors aus saurem phosphorsaurem Kalk viele Gase, welche Phosphor enthalten. Diese Gase sind anfangs Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserdampf, endlich aber Phosphorwasserstoff, welcher letztere sich an der Luft entzündet und verbrennt. Durch diesen Verbrennungsprocess geht viel Phosphor verloren. Das Phosphorwasserstoffgas wird sich aber in desto reichlicherer Menge bilden, je mehr das zur Destillation des Phosphors angewandte Gemisch Wasser enthalten hat, denn nur durch die Einwirkung der Kohle auf den sauren phosphorsauren Kalk und auf das Wasser bei höherer Temperatur entsteht das Phosphorwasserstoffgas. Man kann diesem Uebelstand theilweise vorbeugen, wenn man das Gemenge von saurem phosphorsaurem Kalk und Kohle (einige Antheile Schwefelsäure eingerechnet) stark erhitzt, ehe man es destillirt. Gewöhnlich geschieht diess in einem kupfernen Kessel, in welchem die Masse so lange erhitzt wird, bis der Boden des Kessels roth glüht. Diese Temperatur reicht wohl hin, das Gemenge, wo es an dem Kessel anliegt, beinahe wasserfrei zu machen, aber das übrige enthält dann noch sehr viel Wasser (10 — 15$\frac{0}{0}$); daher muss, während der Kessel am Boden roth glüht, fleissig umgerührt werden, so dass es durchaus trocken wird und dann einzelne Klümpchen bildet. Gleich darauf muss man es in die Retorte bringen und den Phosphor überdestilliren.

Verfährt man auf diese Art, so entbindet sich weit weniger Wasserstoffgas.

Am vortheilhaftesten wäre es, den sauren phosphorsauren Kalk nur mit sehr wenig Kohle (etwa 1$\frac{0}{0}$) zu vermischen, dann durch Glühen wasser- und schwefelsäurefrei zu machen und dann erst die übrige gut ausgeglühte Kohle zuzugeben. Denn mischt man nach der bisherigen Art die Kohle gleich anfangs bei, so hält sie sehr viel Wasser, selbst bis unter der Rothgluth, zurück und giebt es erst bei der Temperatur ab, wo die Entbindung des Phosphors beginnt.

Gewöhnlich rechnet man auf 1 Theil sauren phosphorsauren Kalk im trocknen Zustande $\frac{1}{4}$ Kohle, was hinreicht, wenn die Kohle sorgfältig ausgeglüht war. Ist diess aber nicht der Fall, so muss man $\frac{1}{16}$ Kohle mehr nehmen (also $\frac{5}{16}$).

In jedem Fall ist die Vorsicht zu gebrauchen, auf das Gemisch in die Destillationsretorten noch grob gestossene Kohle zu streuen, damit die Phosphoroxydtheile, welche mit dem Phosphor zugleich entstehen, zersetzt werden.

Bei Beachtung aller dieser Vorsichtsmaassregeln erhält man äusserst wenig Phosphorwasserstoffgas und einen reinen, hellen Phosphor, der nicht wie der gewöhnliche bräunlich-roth ist.

Unvermeidlich ist es, dass bei dem Process nicht einzelne Phosphortheile sich oxydiren, als Phosphoroxyd übergehen und zum Theil in dem Phosphor mit einschmelzen. Da indessen das Oxyd weit schwerer schmilzt als Phosphor, so lässt sich der Phosphor von demselben befreien, wenn man den Phosphor bei 40° C. schmilzt, wobei es oben auf demselben schwimmt, durch weissgares Leder drückt und das gebrauchte Leder nicht mehr zu einer zweiten Durchpressung benutzt.

Eine zweite Destillation ist hierbei nicht mehr erforderlich, da die bei der Gewinnung des Phosphors entstandenen Oxydtheile mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme (60—70° C.) sehr leicht in reinen Phosphor und Phosphorsäure umgewandelt werden.

Uebrigens muss man, wenn man bei dieser Methode mehr Phosphor gewinnen will, auch gleich im Anfang eine vollkommene Zersetzung des phosphorsauren Kalkes mit Schwefelsäure vornehmen, wozu fleissiges Rühren, eine gehörige Menge Schwefelsäure und langes Stehen (36 Stunden wenigstens, unter öfterm Umrühren) beitragen.

XXXV.

Literarische Nachweisungen.

Ann. d. Chemie u. Pharmacie. Von Wöhler u. Liebig. August 1840.

Ueber die Elaidinsäure. Von Herm. Meyer.

Ueber die Fettsäure (ac. sebacicum). Von J. Redtenbacher.

Ueber die Oelsäure. Von F. Varrentrapp.

Ueber die Construction eines höchst einfachen, zur Vergoldung des Silbers, Messings und Stahls, wie zur Erzeugung von Relief-Kupferplatten sich eignenden Apparats. Von T. Böttger.

Digitized by Google

Ueber die Cohäsion einiger Flüssigkeiten. Von H. Kopp.

Zusammensetzung des äther. Oeles der Raute. Von H. Will.

Darstellung des Ameisenäthers.

Bittersalzbildung in selbstentzündeten Steinkohlen. Von Mohr.

Ann. d. Phys. u. Chem. Von Poggendorff. 1840. 8.

Allgemeine Begründung der Volumentheorie oder der Lehre von den Aequivalent-Volumen. Von H. Schröder.

Beobachtungen über den bei der Elektrolysation des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch. Von Schönbein. (Vermuthetes neues elektro-negatives Element.)

Ueber die Gichtgase etc. Von Bunsen. (Schluss.)

Beschreibung einiger neuen Minerale des Urals. Von G. Rose. (Chlorospinell. Xanthophyllit.)

Ueber den finnländ. Tantalit. Von Nordenskiöld.

Untersuchung des Pikrophyll v. Sala. Von Svanberg.

Analyse des Lepidomelans. Von Soltmann.

Repertorium für die Pharmacie. Von Buchner. 2. Reihe. Bd. XXII. Heft 1.

Ueber den rothen Farbstoff von Cactus Opuntia und von Coccus Cacti. Von Wittstein.

Ueber d. Kaffee u. seine Färbung. Von Th. v. Torosiewicz.

Literatur.

Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. Von Jacob Berzelius. Im Deutschen herausgegeben von F. Wöhler. 19. Jahrg. 1. Heft. Physik, Chemie und Mineralogie. 1840.

Lehrbuch der theoretischen Chemie. Zum Gebrauche bei Vorlesungen und zur Repetition für Studierende. Von Dr. Christ. Albert Weinlig. Erste Lieferung. Leipzig, bei L. Voss. 1840.

Verfälschungen ätherischer und fetter Oele, vermittelst Jod, Brom, Kalium und verschiedener anderer Reagentien sicher zu erkennen etc. Von M. Beschorner, Cand. Pharm. Berlin, Verlag von Dunker u. Humblot. 1840. 8. 21 S.

Digitized by Google

XXXVI.

Untersuchungen über die Humussubstanzen.

Von

G. J. MULDER.

(Mitgetheilt vom Verf. aus dem *Bull. de Néerlande 1840.*)

(Fortsetzung der S. 240 abgebrochenen Abhandlung.)

VII. Ulmin- und Huminsubstanzen des Torfes, der alten Bäume, der Dammerde, des Russes und des Proteïns.

Wir haben gesehen (*Bulletin 1839. p. 142*), dass man in den beiden Hauptsorten des Torfes, welche man in den Niederlanden findet und die entweder compacte und schwarze, oder leichte und braune Torfe sind, mehrere Harze findet. Um aus dem Torfe die Humin- oder Ulminsubstanzen so rein als möglich zu erhalten, muss man zuvor diese Harze und die löslichen Substanzen abscheiden, welche sich in dem Wasser, womit der Torf befeuchtet wurde, befinden. Ich behandelte daher zwei Torfsorten, die vom Harlemer See und die leichte friesländische, von denen die eine schwarz und compact und die andere braun und leicht ist, mit Wasser und Alkohol. Darauf kochte ich den zurückbleibenden Torf mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron. Es blieb ein sehr grosser Theil, welcher unlöslich war, zurück. Dieser bestand aus Pflanzenrückständen, welche noch nicht in Humin und Ulmin verwandelt waren, und aus diesen beiden Körpern selbst, welche sich in dem Alkali nicht auflösen *).

Die Natronauflösung des compacten Torfes war fast schwarz. Die andere hatte beim Durchsehen die Farbe des Venenblutes. Die Auflösungen wurden nach dem Klären und Filtriren durch Löschpapier durch Schwefelsäure gefällt. In der ersten setzte

---

*) Bei jeder natürlichen Humin- oder Ulminsubstanz musste ich auf Untersuchung des im Alkali unlöslichen Theiles verzichten, wegen der Unmöglichkeit, die Humin- oder Ulminsubstanz von den anderen organischen Substanzen, welche damit gemengt sind, abzuscheiden.

Digitized by Google

sich eine schwarzbraune Gallerte ab, in der letztern eine bräunliche, welche auf dem Filter gesammelt und gewaschen wurden.

Das Waschen wurde so lange fortgesetzt, bis die ganze Säure (SO_3) entfernt und eine Menge Substanz durch das Filter gegangen war. Bei längerer Fortsetzung würde die ganze Substanz aufgelöst werden, welche in Wasser völlig löslich ist. Obgleich aber beim Waschen einiger Verlust entstand, so ist es doch unmöglich, die Substanz ganz rein von den unorganischen Substanzen zu erhalten, welche sich von Natur in dem Torfe befinden.

Im Anfange des Waschens bemerkt man in den von der Natur erzeugten Ulmin- oder Huminsubstanzen einen wesentlichen Unterschied gegen die künstlichen Producte. Die letzteren geben eine farblose Flüssigkeit, so lange, bis das Wasser rein zu werden anfängt. Alsdann färbt sie sich immer mehr und die Ulminsäure oder Huminsäure löst sich in sehr beträchtlicher Menge auf, wenn das Wasser ganz rein durchgeht. Die natürlichen Producte verhalten sich ganz anders. Wenn man sie aus einer Natronauflösung durch Schwefelsäure im Ueberschusse fällt, so sind die ersten Portionen der Flüssigkeit, welche von der auf dem Filter gesammelten gallertartigen Substanz abfliessen, sehr dunkel gefärbt. Je nach dem Maasse, dass das Waschen fortgesetzt wird, geht das Wasser weniger gefärbt durch. Die Menge der an der Gallerte anhängenden Schwefelsäure nimmt ab und wird entfernt. Von diesem Zeitpuncte an färbt sich das Waschwasser von Neuem und die ganze Substanz löst sich bei lange fortgesetztem Waschen auf.

Man kann sich leicht denken, dass hier mehrere von einander verschiedene Substanzen vorkommen, eine in angesäuertem Wasser lösliche, diess ist die Quellsatzsäure, gemischt mit Quellsäure, und eine andere in diesem unlösliche, aber in reinem Wasser lösliche, diess ist Ulmin- oder Huminsäure. Es folgt daher daraus, dass man das Waschen mit einigem Verluste fortsetzen muss, um den natürlichen Humin- oder Ulminsubstanzen die Quellsatzsäure und Quellsäure zu entziehen, welche damit gemengt sind und die sich leicht in reinem Wasser auflösen, worin die Huminsäure und Ulminsäure in jedem Falle nicht sehr löslich sind.

Digitized by Google

Die Substanz des Torfes aus dem Harlemer See gab mir Huminsäure, die andre Torfsorte Ulminsäure.

1) Huminsäure des Torfes aus dem Harlemer See.

Die Huminsäure, sowohl die künstliche, als auch die aus Torf abgeschiedene, besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich innig mit Ammoniak zu verbinden. Sobald sie einmal damit verbunden ist, so ist es unmöglich, sie ganz wieder davon abzuscheiden, ohne zugleich die Huminsäure zu verändern. Die künstliche Huminsäure condensirt dasselbe sogar aus der Luft des Laboratoriums.

Die Huminsäure des schwarzen Torfes liefert eine solche Verbindung. Sie ist mit Ammoniak in dem Torfe verbunden und behält eine constante Menge davon, ungeachtet die Torfsubstanz mit kohlensaurem Natron gekocht und diese Auflösung durch Schwefelsäure gefällt wurde. Die Natronauflösung ist daher ein Doppelsalz von huminsaurem Ammoniak und huminsaurem Natron, wovon das letztere sich mit der zugesetzten Schwefelsäure verbunden hat, während der Niederschlag ein wirkliches huminsaures Ammoniak ist.

Die schwarzbraune Gallerte wurde, nach gehörigem Waschen, in einem Wasserbade getrocknet und in ein schwarzes Pulver verwandelt. Nachher wurde die Substanz mehrere Tage lang der Luft ausgesetzt. In diesem Zustande enthielt sie eine sehr grosse Menge Wasser, welches sich entwickelt, wenn man sie einer von der Lufttemperatur bis zu 140° steigenden Wärme aussetzt. Hat sie diese Temperatur erreicht, so besitzt sie eine constante Zusammensetzung.

1,418 Substanz bei der Temperatur der Luft gaben bei 100° in einem Strome trockner Luft 0,214 Wasser, bei 120° noch 0,008, bei 140° noch 0,012, im Ganzen 0,234 oder 16,5 p.C. (s. weiter oben). Ueber 140° giebt sie Ammoniak ab bis 180°, wo sie anfängt, Essigsäure zu erzeugen, deren Menge besonders bei 195° und darüber immer grösser wird. Ich unterwarf die Substanz der Analyse, nachdem ich sie bei 140° getrocknet hatte.

0,264 gaben 0,020 eisenhaltige Asche. Das Verbrennen war an freier Luft erst nach dreistündigem Glühen beendigt.

0,567, worin sich 0,542 reine Substanz befanden, gaben:

Digitized by Google

18,5 Stickstoff bei 13,5° und 769,8 Mm. vor d. Versuche,
35,5 — — 17,5° — 769,1 — nach d. —

I. 0,391, worin sich 0,361 Substanz befanden, gaben 0,785 CO_2 und 0,154 $\dot{H}$.

II. 0,324 oder 0,300 Substanz gaben 0,650 CO_2 u. 0,134 $\dot{H}$.

	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	60,13	59,91	40	60,28
Wasserstoff	4,74	4,96	38	4,68
Stickstoff	3,61		2	3,49
Sauerstoff	31,52		16	31,55.

Die in dem kohlensauren Natron, womit der schwarze Torf behandelt wurde, lösliche Substanz besteht daher aus $C_{40}H_{30}O_{15} + N_2H_6, H_2O$. Die wirkliche Zusammensetzung dieser Substanz bei 140° kann durch $C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 + 4H_2O$ dargestellt werden. Durch Aetzkali verliert sie Ammoniak, um aber das ganze zu entwickeln, ist ein starkes Alkali und eine sehr lange Behandlung in der Wärme erforderlich. Gewöhnlich zersetzt sich die Huminsubstanz unter diesen Umständen. Das entwickelte Ammoniak befindet sich wirklich als solches in der Verbindung. Sobald sich die künstliche Huminsäure mit dem flüchtigen Alkali verbunden hat, so verliert sie dasselbe nicht mehr ganz bei Anwendung von Kali, ohne sich zu verändern.

Die vorige Substanz wurde mit verdünnter und lauwarmer Chlorwasserstoffsäure behandelt und nachher gewaschen. Sie hatte viel unorganische Substanzen verloren, hatte aber noch dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften. Bei der Behandlung mit Aetzkali entwickelte sie noch Ammoniak. 0,208, bei 140° getrocknet, gaben 0,003 Asche.

0,600 oder 0,590 reine Substanz gaben 1,269 CO_2 und 0,240 $\dot{H}$.

Kohlenstoff	50,47
Wasserstoff	4,52.

Diess war noch dieselbe organische Substanz.

2) Ulminsäure des braunen friesländischen Torfes.

Die Gallerte, welche durch Fällen der Natronauflösung des braunen Torfes vermittelst Schwefelsäure erzeugt wurde, besass eine röthlich-braune Farbe und gab beim Trocknen im Wasserbade nach dem Zerreiben in einem Mörser ein röthliches

Digitized by Google

Pulver. Es glich ganz dem kastanienbraunen Pulver, welches sich durch Behandlung des Zuckers mit einer verdünnten Säure und bei der Digestionswärme bildet. Es kann sich in Huminsäure durch Absorbiren von Sauerstoff umwandeln, wie wir weiter unten sehen werden.

Mehrere organische Substanzen geben beim Faulen ein bräunliches Pulver, ehe sie sich in wirkliche Huminsäure verwandeln, welche schwarzbraun ist. Diese Substanz hat Thomson Ulmin genannt, und Klaproth und Vauquelin haben sie von Ulmen gesammelt. Wahrscheinlich befindet sie sich in den im Herbste auf die Erde gefallenen Blättern. Diese werden erst schwarz, nachdem sie während der Umwandlung in Humin zerstört worden waren. Während der Wirkung einer Säure auf Zucker bilden sich zuerst Ulmin und Ulminsäure, welche sich bei Zutritt der Luft in Humin und Huminsäure durch die fortdauernde Einwirkung der Säure auf die Substanzen zersetzen.

Die Huminsäure des friesländischen Torfes zersetzt sich über 140° und giebt Essigsäure und Wasser. Die Menge der mit Wasser gemengten Essigsäure, welche sich von 140—195° entwickelt, ist sehr beträchtlich.

0,202 Substanz, im Wasserbade getrocknet und dann mehrere Tage der Luft ausgesetzt, gaben bei 100° 0,154 Wasser, bei 120° noch 0,018 und bei 140° noch 0,014, im Ganzen 0,186 oder 8,9 p.C. (s. weiter oben). Diess ist fast die Hälfte von dem, welches das in dem schwarzen Torfe enthaltene huminsaure Ammoniak enthält. Ueber 140° giebt sie ein mit ein wenig Essigsäure angesäuertes Wasser. Bei 195° verlor die oben angegebene Menge noch 0,094 oder 4,3 p.C., d. h. die Hälfte der Menge, welche sie bei 140° verliert.

Die der Analyse unterworfene Substanz wurde bei 140° getrocknet, um eine reine Substanz zu haben und um die natürlichen Humin- und Ulminsubstanzen mit den künstlichen vergleichen zu können. In diesem Zustande enthält die Substanz des Torfes noch mehr Wasser als die von dem Zucker erhaltene Substanz. Es ist aber, wie wir gesehen haben, unmöglich, ihr dasselbe zu entziehen, ohne sie zugleich mehr oder weniger zu zersetzen.

0,144 gaben 0,002 Asche.

Digitized by Google

Aetzkali entwickelte daraus kein Ammoniak. Ein directer Versuch auf Stickstoff zeigte, dass die braune Substanz des friesländischen leichten Torfes keinen enthält.

0,783 Substanz gaben:

86 Cubikcent. Stickstoff bei 13° u. 754 Mm. vor dem Versuche,
86,5 — — — 13° u. 755,1 - nach d. —

Diess ist daher nur ein Versuchsfehler.

I. 0,306 Substanz gaben 0,680 CO_2 und 0,131 $\dot{H}$.
II. 0,265 — — 0,587 CO_2 — 0,106 $\dot{H}$.

	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	61,85	62,19	40	62,62
Wasserstoff	4,79	4,51	36	4,62
Sauerstoff	33,36	33,30	16	32,76.

Wir fanden oben, dass aus dem Zucker entstandene Ulminsäure in den Salzen aus $C_{40}H_{28}O_{12}$ bei 140° besteht. Die Ulminsäure des bräunlichen Torfes ist daher bei 140° $= C_{40}H_{28}O_{12} + 4H_2O$. Sie besitzt alle Eigenschaften der künstlichen Substanz und verbindet sich mit derselben Menge Basis. Die Salze aber unterscheiden sich noch durch 2 Aeq. Wasser.

Um das Atomgewicht zu controliren, wählte ich das Ammoniaksalz. Die der Analyse unterworfene Substanz wurde mit Ammoniak behandelt. Sie löste sich darin gänzlich auf. Die Lösung liess nach dem Filtriren und Abdampfen einen Rückstand, welcher bei 140° getrocknet wurde.

0,254 gaben 0,002 Asche.

0,372 oder 0,369 reine Substanz gaben 2,816 CO_2 und 0,163 $\dot{H}$.

0,300 oder 0,298 Substanz gaben 0,662 CO_2 und 0,132 $\dot{H}$.

0,441 = 0,438 Substanz gaben:

91 Cubikcent. Gas bei 12,5° und 770 Mm. vor dem Versuche,
100 — — — 7,25° - 769 — nach d. —

	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	61,20	61,43	40	61,35
Wasserstoff	4,91	4,92	40	5,01
Stickstoff		3,04	2	3,55
Sauerstoff		30,61	15	30,90.

Diess stimmt mit $C_{40}H_{28}O_{12} + N_2H_6 + 3H_2O$ überein. Die Substanz $C_{40}H_{36}O_{16}$ tauscht daher 1 Aeq. Wasser gegen 1 Aeq. Ammoniak aus.

Digitized by Google

3) *Ulminsäure aus einem alten Baume.*

Man findet in den Aushöhlungen der alten Baumstämme eine mehr oder weniger bräunliche oder schwärzliche pulverige Substanz, welche mehrere Male der Untersuchung unterworfen wurde. Die Identität dieser Substanz mit der Substanz des Torfes hinsichtlich dieser Eigenschaften ist hinlänglich dargethan worden.

Es blieb noch übrig, sie der Analyse zu unterwerfen.

Die schwarze pulverige Substanz, welche sich in einem alten Stamme von *Salix alba* befand, wurde mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgezogen. Das Wasser färbte sich hellbraun. Der Alkohol löste kaum einige Spuren davon auf. Das zurückbleibende Pulver wurde mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht. Die dunkelbraune Lösung wurde nach dem Filtriren durch Schwefelsäure gefällt und der gallertartige Niederschlag gewaschen, bis sich ein grosser Theil in dem Waschwasser aufgelöst hatte (s. weiter oben).

Ich trocknete ihn, wie die vorigen und die folgenden Substanzen, bei 140°. Bei 130° entwickelten sich ein wenig Dämpfe, welche das salpetersaure Silberoxyd nicht schwärzten. Von 140—150° verlor er nichts mehr, aber bei 165° entwickelte sich eine neue, mit einer grossen Menge Essigsäure gemengte Menge von Wasser. Ich unterwarf ihn daher nach dem Trocknen bei 140° der Analyse.

0,209 gaben 0,004 eisenhaltige Asche.

I. 0,398 oder 0,390 reine Substanz gaben 0,833 CO_2 und 0,174 $\dot{H}$.

II. 0,410 oder 0,402 reine Substanz gaben 0,856 CO_2 und 0,180 $\dot{H}$.

Sie gab Spuren von Ammoniak beim Zerreiben mit Aetzkalilauge.

0,609 oder 0,597 reine Substanz gaben:

93,5 Cubikcent. Gas bei 9,75° und 771,25 Mm. vor d. Versuche,
107 — — — — 9,5° — 771 — nach d. —

	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	59,06	59,12	40	58,98
Wasserstoff	4,96	4,98	40	4,82
Stickstoff	2,80		2	3,41
Sauerstoff	33,18		17	32,79.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung dieser Substanz kann daher durch die Formel $C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 + 5H_2O$ dargestellt werden. Demnach unterscheidet sie sich von der Substanz des schwarzen Torfes nur durch 1 Aeq. Wasser, wenn beide bei 140° getrocknet werden.

Das wirkliche Ulmin der Rüster enthält wahrscheinlich 4 At. Wasserstoff mehr. Die Substanz der Weide war Huminsäure in Verbindung mit Ammoniak, nicht Ulminsäure.

Behandelt man diese Huminsubstanz mit Aetzkali bei Digestionswärme, so entwickelt sich ein wenig Ammoniak und die Substanz löst sich auf. Aus der Kaliauflösung (nachdem sie 12 Stunden digerirt worden war) durch Schwefelsäure gefällt, gehörig gewaschen und bei 140° getrocknet, giebt sie noch Ammoniak, wenn man sie mit einer starken Kalilauge zerreibt.

0,410 gaben 0,006 Asche.

0,384 oder 0,378 Substanz gaben 0,854 CO_2 und 0,166 $\dot{H}$.

Kohlenstoff	62,50
Wasserstoff	4,88.

Dieses Resultat lässt sich darstellen durch:

	At.	Ber.
Kohlenstoff	80	62,30
Wasserstoff	68	4,32
Stickstoff	2	1,80
Sauerstoff	31	31,58,

oder $2(C_{40}H_{30}O_{15}) + N_2H_6 + \dot{H}$.

Das huminsaure Ammoniak hat daher $\frac{1}{2}$ Aeq. Ammoniak durch das Aetzkali verloren.

Die natürlichen huminsauren Ammoniaksalze, welche ich weiter oben untersucht habe, können nicht mit dem künstlichen ulminsauren Ammoniak verglichen werden, wenn das letztere nicht in dieselben Umstände versetzt wird, worin sich die natürlichen befanden. Wurden z. B. die letzteren durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron aus dem Torfe ausgezogen, so liessen sie sich durch eine Säure fällen und dessenungeachtet hielten sie 1 Aeq. Ammoniak zurück, wovon sie die Hälfte durch eine schwache Aetzkalilauge verloren.

Um die künstliche Ulminsäure mit den natürlichen Producten in dieser Beziehung zu vergleichen, löste ich künstli-

Digitized by Google

ches ulminsaures Ammoniak, welches weiter oben untersucht wurde, in kohlensaurem Natron auf. Die Lösung wurde nach dem Filtriren durch Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag gewaschen und bei 140° getrocknet.

Die Natronauflösung ging nach dem Fällen durch die Säure ganz klar und farblos durch das Filter, und sobald alle freie Säure des Waschwassers durchgegangen war, löste sich die Gallerte auf. Die Substanz unterscheidet sich hierdurch von den natürlichen Substanzen, welche gleich vom Anfange des Filtrirens an eine gefärbte Flüssigkeit geben. Dieser Unterschied lässt sich zum Theil von der Menge Ammoniak herleiten, welche mit der Substanz verbunden ist. Je grösser dieselbe ist, desto mehr Niederschlag löst sich mit Leichtigkeit auf, da er in schwefelsaurem Ammoniak, chlorwasserstoffsaurem Ammoniak u. s. w. löslich ist.

Die klare Flüssigkeit, aus der sich dieser Niederschlag absetzte, enthielt Ammoniak. Diess zeigte entweder an, dass die Gallerte keines mehr enthielt, oder dass sie nicht mehr neutrales ulminsaures Ammoniak war.

Nach gehörigem Trocknen bei 140° gaben:

0,233 Substanz 0,001 Asche.

0,450 oder 0,448 reine Subst. gaben 1,080 CO_2 und 0,184 $\dot{H}$.

Das Salz gab bei der Behandlung mit Kali Spuren von Ammoniak.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	66,66	80	66,54
Wasserstoff	4,56	64	4,35
Stickstoff		2	1,93
Sauerstoff		25	27,18

$= 2(C_{40}H_{28}O_{12}) + N_2H_6, \dot{H}$.

Das neutrale ulminsaure Ammoniak hat daher durch Auflösen in dem kohlensauren Natron und durch das Fällen durch eine Säure die Hälfte seines Ammoniaks verloren. Die natürlichen huminsauren Salze des Torfes halten unter denselben Umständen 1 Aeq. des flüchtigen Alkali's zurück, während das künstliche ulminsaure Salz nur $\frac{1}{2}$ Aeq. zurückhält.

Das doppelt-ulminsaure Ammoniak setzt bei der Behandlung mit Aetzkali Ammoniak in Freiheit, ich konnte es aber nicht frei von dem flüchtigen Alkali erhalten. Eine stärkere

Digitized by Google

Kalilauge entwickelt immer Spuren davon, obschon es mehrere Stunden bei 80° mit verdünnter Kalilauge digerirt wurde, und wenn es keines mehr giebt, so hat sich die Ulminsäure oder die Huminsäure zersetzt (s. weiter oben).

4) *Huminsäure des Russes.*

Nach Braconnot enthält der Russ eine grosse Menge Huminsäure. Ich versuchte sie auf folgende Weise abzuscheiden. Holz- und Torfruss, von einem Kamin gesammelt, wurde mit siedendem Wasser ausgezogen, welches einen grossen Theil davon auflöste. Es war Ammoniak in Ueberschuss vorhanden, welches unter anderem eine grosse Menge Huminsäure auflöslich machen konnte. Die durch Wasser gehörig ausgezogene Substanz wurde mit kohlensaurem Natron gekocht. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde durch Schwefelsäure gefällt und der entstandene gallertartige Niederschlag gesammelt und gewaschen. Die zuerst durch das Filter gehende Flüssigkeit war stark gefärbt. Ich wusch sie mit viel Wasser unter Verlust. Der Niederschlag gab nach dem Trocknen noch einen Geruch nach Russ aus und entwickelte bei einer Wärme von 140° flüchtige ölige Producte. Ich behandelte ihn daher mit siedendem Alkohol, welcher davon, ausser einer grossen Menge huminsauren Ammoniaks, diese flüchtigen Producte auflöste.

Nach gehörigem Ausziehen trocknete ich ihn bei 140°.

In diesem Zustande giebt die etwas graue schwarzbraune Substanz eine eigenthümliche Verbindung. Sie enthält ausser Huminsäure auch Ammoniak und Naphtalin, welches sie in beständigem Verhältniss zurückhält. Bei schnellem Erhitzen verbrennt das Naphtalin mit Glanz. Bei einer Temperatur über 210° entwickelt sich das Naphtalin, zugleich aber zersetzt sich die Huminsäure, nachdem sie bei ungefähr 180° Ammoniak ausgegeben hat.

0,1345 gaben 0,0085 eisenhaltige Asche.

0,438 Substanz oder 0,418 reine Substanz gaben 0,955 CO_2 und 0,196 $\dot{H}$.

0,568 oder 0,534 Substanz gaben:

87 Cubikcent. bei 9,25° und 775,5 Mm. vor d. Versuche,
117,5 — — 14° — 776 — nach d. —

Digitized by Google

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,40	50	65,04
Wasserstoff	5,31	48	5,10
Stickstoff	6,79	4	6,03
Sauerstoff	23,50	14	23,83.

Es scheint nach diesen Daten, dass noch 1 Aeq. Naphtalin dem Huminproducte anhing. Die Formel giebt $C_{10}H_8 + C_{40}H_{24}O_{12} + N_4H_{12} + 2\dot{H}$ oder 1 Aeq. Naphtalin und basisch-huminsaures Ammoniak.

Der Umstand, dass eine grosse Menge Alkohol das Naphtalin nicht davon abscheidet, so wie der, dass die Substanz lange in einem trocknen Luftstrome bei 140° getrocknet wurde, bei welcher Temperatur das Naphtalin sich hätte verflüchtigen müssen, macht es wahrscheinlich, dass die untersuchte Substanz wirklich das Naphtalin in fester Verbindung enthält.

Die naphtalinhaltige Russsubstanz wurde mit einer concentrirten Auflösung von Aetzkali digerirt. Die Lösung wurde nach dem Filtriren durch Chlorwasserstoffsäure gefällt und mit vielem Wasser gewaschen. Als dem Waschwasser die Chlorwasserstoffsäure entzogen war, wurde die Substanz getrocknet und mit Alkohol behandelt, nachher bei 140° getrocknet.

0,206 gaben 0,006 Asche.

0,518 oder 0,503 Substanz gaben 1,160 CO_2 und 0,249 $\dot{H}$.

Sie gab noch beim Zusammenreiben mit einer concentrirteren Kalilauge Ammoniak.

Kohlenstoff	63,77
Wasserstoff	5,50.

Es scheint daher, dass der Russ nach einer von den zu seiner Abscheidung angewandten Verfahrungsarten keine reine Huminsäure geben kann.

5) *Huminsäure der Dammerde.*

Sprengel ist der einzige, welcher eine Analyse der Huminsubstanz, die sich in der Dammerde befindet, angestellt hat. Die aus dieser Untersuchung sich ergebende Menge von Kohlenstoff war dieselbe, welche Boullay und Malaguti bei der Analyse der aus Zucker durch eine Säure erzeugten Huminsubstanz fanden. Indessen wich der Wasserstoff in beiden Resultaten bedeutend von einander ab.

Digitized by Google

Wir wissen noch nichts von dem Nutzen der verschiedenen Elemente der Dammerde bei Ernährung der Pflanzen. Wir kennen zufolge der interessanten Entdeckungen von Berzelius die Quellsäure und Quellsatzsäure als Bestandtheile einer fruchtbaren Erde. Wir kennen aber nicht ganz den Antheil, welchen diese beiden Säuren und die darin befindliche Huminsäure an der Ernährung der Pflanzen haben. Andrerseits kennen wir den Ursprung dieser Stoffe noch nicht und wir wissen nichts Positives von der Art, wie dieselben entstehen.

Der erste Schritt, um einst zu diesen Kenntnissen zu gelangen, ist ohne Zweifel der, dass man die Zusammensetzung dieser Stoffe kennen zu lernen sucht.

Es ist ziemlich schwer, die Huminsäure der Dammerde ganz rein zu erhalten, nicht allein, weil die Quellsäure und die Quellsatzsäure in der Dammerde mit Basen verbunden sind, sondern auch, weil ausser diesen viele andere Substanzen darin vorkommen. Man kann daher die Zusammensetzung der Huminsäure der Dammerde nur dann mit Gewissheit kennen, nachdem man sie aus verschiedenen Erdarten untersucht hat.

Ich versuchte die Huminsäure aus sechs im Winter von der Oberfläche genommenen Erdarten auszuziehen. Sie waren 1) aus einem Obstgarten, worin Aepfelbäume standen, 2) aus einem Garten, worin Mohrrüben gebaut wurden, 3) von einer Wiese unter dem Rasen, 4) aus einem Garten, worin sich junge Eichen befanden, 5) aus einem Garten, welcher Johannisbeersträucher enthielt und 6) aus einem Garten, worin Bohnen erbaut wurden. Die Erde von 1, 2, 5 und 6 wird jedes Frühjahr gedüngt, ich weiss aber gewiss, dass man der Erde von diesen vier verschiedenen Orten weder während des Herbstes noch während des Winters etwas beigemengt hatte.

Indessen konnte ich nicht mit Gewissheit wissen, ob nicht auf der Wiese im Herbste Kuhmist beigemengt worden war. Der Erde von No. 4 wurden 4 Jahre nach einander nur sehr wenig Blätter beigemengt, welche im Herbste von den jungen Eichen selbst gefallen waren.

Diese Erdarten wurden mit siedendem Wasser gewaschen, bis es klar und farblos wurde. Nachher wurden sie mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht und die schwarzbraunen Lösungen wurden filtrirt. Ich setzte Schwefelsäure

Digitized by Google

oder Chlorwasserstoffsäure zu und wusch die Gallerte mit kaltem Wasser. Diese wurde getrocknet und mit siedendem Alkohol ausgezogen, worin die Quellsäure und Quellsatzsäure löslich ist. Auf diese Weise erhält man jedoch keinen reinen Körper, wenn man sie nicht mit grossem Verluste wäscht.

Es löst sich alsdann eine sehr grosse Menge von Huminsubstanz selbst auf, aber man befreit sie auf diese Weise von anderen in Wasser löslichen Substanzen (unter anderen von der Quellsäure und Quellsatzsäure). Je länger das Waschen fortgesetzt wird, desto reiner wird die Substanz.

Ich muss jedoch bemerken, dass es nicht immer möglich ist, die Huminsäure der Dammerde (welche auch ein huminsaures Salz ist) ohne Beimengung anderer fremdartiger Körper zu erhalten. Es giebt mehrere organische Substanzen, welche sich nur sehr langsam in der Dammerde zersetzen, sich mit dem huminsauren Ammoniak verbinden und fest verbunden darin zurückbleiben, selbst wenn man die Dammerde mit einem kohlensauren Alkali behandelt und die darin aufgelöste Huminsubstanz durch eine Säure fällt.

A. Huminsubstanz der Dammerde des Obstgartens.

Ein Theil der Natronauflösung wurde mit Schwefelsäure gefällt und der gallertartige Niederschlag mit vielem Wasser gewaschen, I. und II. Ein andrer Theil wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit siedendem Alkohol ausgezogen, III. Der Alkohol färbt sich auf diese Weise ein wenig, besonders wenn die Säure (Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure) durch das Waschen nicht gänzlich entfernt wurde.

Indessen ist diess kein directer Beweis von der Anwesenheit einer fremdartigen Substanz, z. B. der Quellsatzsäure. Das künstliche huminsaure Ammoniak löst sich auch in mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf.

Die Substanzen I., II. und III. glichen der Huminsubstanz des schwarzen Torfes; sie waren aber in mehrerer Hinsicht davon verschieden. Sie wurden bei 140° getrocknet.

I. 0,164 gaben 0,010 oder 6,1 p. C. Asche von schöner rother Farbe, welche mit Säuren nicht aufbrauste und fast einzig aus Eisenoxyd bestand.

Digitized by Google

0,499 oder 0,469 Substanz gaben 0,973 CO_2 und 0,187 $\dot{H}$.

0,814 oder 764 Substanz gaben:

103 Cubikcent. Gas bei 9,5° und 771,25 Mm. vor dem Versuche,
123 — — — 9° — 771 — nach d. —

II. 0,495 oder 0,465 Substanz gaben 0,968 CO_2 und 0,182 $\dot{H}$.

III. 0,260 gaben 0,014 oder 5,4 p.C. Asche.

0,526 oder 0,498 Substanz gaben 1,037 CO_2 und 0,210 $\dot{H}$.

	I.	II.	III.	At.	Ber.
Kohlenstoff	57,37	57,56	57,42	20	58,00
Wasserstoff	4,43	4,35	4,68	38	4,48
Stickstoff	3,25			2	3,37
Sauerstoff	34,95			18	34,15.

Die Substanzen I., II. und III. haben dieselbe Zusammensetzung. Der Alkohol hat von der fremdartigen Substanz nichts aufgelöst. Beide entfernen sich von jeder Huminsubstanz. Sie lässt sich darstellen durch $C_{40} H_{38} N_2 O_{18} = C_{40} H_{24} O_{14} + N_2 H_6 + 4 H_2 O$.

Wenn man diese Substanz mit schwachem Aetzkali bei Digestionswärme behandelt, so verliert sie ein wenig Ammoniak, aber nicht alles. Wenn sie alles Ammoniak verloren hat, was durch eine sehr concentrirte Kaliauflösung bewirkt wird, so zersetzt sie sich wie die Huminsäure selbst.

0,236 reine Substanz, welche durch Behandlung von I. mit verdünntem Aetzkali erhalten worden war, gaben nach dem Fällen aus dieser Auflösung durch Schwefelsäure und gehörigem Waschen, nachdem sie bei 140° getrocknet worden waren, 0,009 oder 3,8 p.C. Asche.

0,310 oder 0,298 Subst. gaben 0,667 CO_2 und 0,119 $\dot{H}$.

Kohlenstoff	61,90
Wasserstoff	4,65.

Diese Substanz, welche während des letzten Waschens alle in schwefelsaurem Kali und Wasser lösliche Substanz noch hätte verlieren können, wurde in Ammoniak aufgelöst, worin sie ganz löslich war. Die Lösung wurde nach dem Filtriren bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand bei 140° getrocknet.

0,320 Substanz gaben 0,013 oder 4,1 p.C. Asche.

I. 0,364 oder 0,349 Subst. gaben 0,736 CO_2 und 0,150 $\dot{H}$.

II. 0,320 oder 0,307 Subst. gaben 0,649 CO_2 und 0,136 $\dot{H}$.

Digitized by Google

0,804 oder 0,774 Substanz gaben:

85 Cubikcent. bei 9,75° und 769 Mm. vor dem Versuche,
129 — — 13° — 768,1 — nach d. —

	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	58,30	57,81	40	58,12
Wasserstoff	4,80	4,92	44	4,74
Stickstoff		6,87	4	6,73
Sauerstoff		30,40	16	30,41.

Die Huminsubstanz der Dammerde des Obstgartens besteht daher noch, wenn sie auf die angegebene Art behandelt wurde, aus $C_{40} H_{24} O_{14}$. Sie sättigt doppelt so viel Basis als die künstliche Huminsäure. Das Ammoniaksalz besteht nach der Analyse aus $C_{40} H_{24} O_{14} + 2N_2 H_6 + 2\dot{H}$ bei 140°.

B. Huminsubstanz der Dammerde eines Gartens.

Die Natronauflösung wurde durch Schwefelsäure gefällt und die Gallerte mit viel Verlust gewaschen, nachher bei 140° in einem Strome trockner Luft, wie alle untersuchten Substanzen, getrocknet. Sie gab durch Aetzkali Ammoniak.

0,200 gaben 0,004 oder 2 p.C. Asche, welche fast ganz aus Eisenoxyd bestand und mit Säuren nicht aufbrauste.

0,566 oder 0,555 Substanz gaben 1,155 CO_2 und 0,235 $\dot{H}$.

Kohlenstoff	57,54
Wasserstoff	4,71.

Es ist daher noch dieselbe Substanz wie die von A. Es ist merkwürdig, dass eine ganz andre Art von Dammerde dieselbe Zusammensetzung giebt.

Ein Theil der Gallerte wurde noch feucht mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure 12 Stunden lang bei 80° digerirt. Es entwickelte sich der Geruch der Ameisensäure. Nach dieser Digestion wurde die Flüssigkeit filtrirt, der unlösliche Theil mit Wasser gewaschen, welches gefärbt durchging und eine grosse Menge Ameisensäure enthielt. Die Substanz wurde nach gehörigem Waschen mit siedendem Alkohol behandelt, welcher eine grosse Menge davon auflöste. Der Rückstand wurde bei 145° getrocknet.

1,180 gaben noch 0,015 oder 1,3 p.C. Asche.

0,502 oder 0,496 Substanz gaben 1,077 CO_2 und 0,208 $\dot{H}$.

0,815 oder 0,805 Substanz gaben:

Digitized by Google

108,5 Cubikcent. bei 13,5° und 761,5 Mm. vor dem Versuche,
130,5 — — 11,5° — 764 — nach d. —

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	60,04	40	60,28
Wasserstoff	4,66	38	4,68
Stickstoff	3,31	2	3,49
Sauerstoff	31,99	16	31,55

$= C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 4 H_2 O$, was dasselbe Resultat giebt, wie die Substanz des schwarzen Torfes.

C. Huminsubstanz der Dammerde einer Wiese.

Die Natronauflösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, die Gallerte mit Wasser gewaschen, bis ein grosser Theil sich darin aufgelöst hatte, getrocknet und mit siedendem Alkohol behandelt. Da die ganze Substanz sich darin auflöste, wenn eine grosse Menge Alkohol angewandt wurde, so zog ich sie 6 Male aus und trocknete das, was unlöslich zurückblieb. Wenn sich eine in Alkohol lösliche fremdartige Substanz darin befunden hätte, so konnte sie entfernt werden, während die Huminsubstanz, welche darin nicht so löslich ist, davon befreit wurde.

Die Substanz war ebenfalls ein huminsaures Ammoniak, aber ein huminsaures Salz mit 2 Aeq. Ammoniak; diess ist die Ursache der grössern Löslichkeit der Substanz in Alkohol.

Sie wurde bei 140° getrocknet.

I. 0,278 Substanz gaben 0,009 oder 3,2 p.C. Asche, welche fast ganz aus Eisenoxyd bestand und mit Säuren nicht aufbrauste.

0,292 oder 0,283 reine Subst. gaben 0,585 CO_2 und 0,137 $\dot{H}$.

0,702 oder 0,679 Substanz gaben:

84 Cubikcent. bei 9° und 771,75 Mm. vor dem Versuche,
119. — — 13° — 769 — nach dem —

II. 0,254 einer Substanz von derselben Dammerde, welche auf dieselbe Weise abgeschieden worden war, aber von einer andern Bereitung, gaben 0,007 Asche.

0,388 oder 0,377 Substanz gaben 0,772 CO_2 und 0,178 $\dot{H}$.

Digitized by Google

	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	57,16	56,65	40	56,63
Wasserstoff	5,38	5,25	46	5,32
Stickstoff	6,11		4	6,56
Sauerstoff	31,35		17	31,49

$= C_{40} H_{24} O_{12} + 2 N_2 H_6 + 5 H_2 O.$

Von 160—190° giebt die Substanz eine neue Menge Wasser, ohne Ammoniak zu verlieren. Bei 195° gab sie folgende Zusammensetzung:

0,484 oder 0,468 Substanz gaben 0,989 CO_2 und 0,221 $\dot{H}$.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	58,44	40	57,84
Wasserstoff	5,27	44	5,19
Stickstoff		4	6,70
Sauerstoff		16	30,27

$= C_{40} H_{24} O_{12} + 2 N_2 H_6 + 4 H_2 O.$

Ueber 195° verliert sie noch Wasser, aber auch Ammoniak.

Ziehen wir das Ammoniak und 2 At. Wasser ab, welche zur Ammoniakverbindung gehören, so ist die Zusammensetzung dieser Substanz $= C_{20} H_{14} O_7$.

D. Huminsubstanz eines Gartens mit Eichen.

Die Natronauflösung wurde mit Schwefelsäure gefällt, die Gallerte wurde, nach gehörigem Waschen und Trocknen, durch Alkohol ausgezogen und bei 140° getrocknet. Der Alkohol löste nur sehr wenig davon auf.

0,208 gaben die beträchtliche Menge von 0,026 oder 12,5 p.C. Asche. Diese graue Asche bestand aus ein wenig Eisenoxyd, Spuren von Kalk und grösstentheils aus in Säuren unlöslicher Substanz. Das Waschen wurde 48 Stunden fortgesetzt.

0,594 oder 0,525 reine Subst. gaben 1,122 CO_2 und 0,242 $\dot{H}$.

0,790 oder 0,691 reine Substanz gaben:

87 Cubikcent. bei 9,5° und 762,1 Mm. vor dem Versuche,
109 — — 13,5° — 762,6 — nach dem —

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	59,09	40	58,98
Wasserstoff	5,12	40	4,82
Stickstoff	3,63	2	3,41
Sauerstoff	32,16	17	32,79.

Digitized by Google

Dieses Resultat ist dasselbe, wie das, welches ich von der aus einer alten Weide gesammelten Substanz erhielt, $= C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 5 H_2 O$.

E. Huminsubstanz eines Gartens mit Johannisbeeren.

Die Natronauflösung wurde mit Schwefelsäure gefällt, die Gallerte auf dem Filter gewaschen und getrocknet, nachher mit Alkohol behandelt und bei 140° getrocknet.

0,371 Substanz gaben 0,023 oder 6,2 p.C. einer röthlichen Asche, welche Spuren von Kalk enthielt, so wie eine grosse Menge von Eisenoxyd und in Säuren unlöslichen Substanzen.

0,562 oder 0,527 Substanz gaben 1,103 CO_2 und 0,236 $\dot{H}$.

0,543 oder 0,509 Substanz gaben:

85 Cubikcent. Gas bei 8,75° und 764,2 Mm. vor dem Versuche,
100 — Gas bei 12,75° und 763,5 Mm. nach dem Versuche.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	57,87	40	57,72
Wasserstoff	4,98	42	4,97
Stickstoff	3,52	2	3,34
Sauerstoff	33,53	18	33,97

$= C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 6 H_2 O$.

F. Huminsubstanz der Dammerde, worin Bohnen gebaut wurden.

Sie wurde wie die Substanz E behandelt. Alkohol, welcher nur sehr wenig von E auszog, färbte sich dagegen bei der Behandlung von F stark. Die Substanz wurde bei 140° getrocknet. Das Trocknen erfolgte bei dieser Temperatur nur mit sehr grosser Schwierigkeit.

0,311 gaben die bedeutende Menge von 0,071 oder 22,8 p.C. eisenhaltiger Asche, welche mit den Säuren nicht aufbrauste und sich nicht, mit Ausnahme der Spuren von Kalk, in Salpetersäure auflöste.

0,576 oder 0,445 Substanz gaben 0,888 CO_2 und 0,200 $\dot{H}$.

0,880 oder 0,679 Substanz gaben:

Digitized by Google

115 Cubikcent. Gas bei 12,75° und 762,25 Mm. vor dem Versuche,
129 — Gas bei 14,5° und 763,1 Mm. nach dem Versuche.

Kohlenstoff	55,18
Wasserstoff	5,00
Stickstoff	2,35
Sauerstoff	37,47.

Die grosse Menge Asche macht die Zusammensetzung dieser Substanz äusserst zweifelhaft. Siedendes Wasser löste eine sehr grosse Menge der getrockneten Substanz auf. Was nicht mehr löslich war, hatte noch fixe Basis aufgenommen. 0,133 derselben gaben 0,036 oder 27,1 p. C. Asche, und 0,282 oder 0,206 Substanz gaben 0,454 CO_2 und 0,090 $\dot{H}$.

Kohlenstoff	60,94
Wasserstoff	4,85.

Es hatte sich daher eine Menge huminsaures Ammoniak im Wasser aufgelöst, während die huminsaure Thonerde unaufgelöst blieb.

Es ist unmöglich, aus dieser letztern Verbindung einen Schluss zu ziehen. Ich habe die erhaltenen Resultate nur mitgetheilt, um die bedeutende Menge der darin enthaltenen Basis zu zeigen, obwohl sie auf dieselbe Weise erhalten wurde, wie die anderen.

Die sechs Arten Dammerde zeigten eine grosse Verschiedenheit hinsichtlich der daraus erhaltenen Producte.

Die Erde C gab ein huminsaures Ammoniak mit 2 Aequivalenten Basis. Die beiden ersteren erzeugten eine Substanz, welche sich in der That unter dem Einflusse einer Säure bei der Digestionswärme in huminsaures Ammoniak umwandelt, die aber eine verschiedene Zusammensetzung zeigt, ehe sie dieser Wirkung unterworfen wurde. Die angestellte Analyse gab ein Resultat, welches sich der Formel $C_{40}H_{24}O_{14} + N_2H_6 + 4H_2O$ anschliesst. Die Substanz $C_{40}H_{24}O_{14}$ unterscheidet sich durch O_2 von der künstlichen Huminsäure.

Ueber das Dasein eines solchen Körpers wage ich zufolge der Untersuchung zweier Arten Dammerde nicht zu entscheiden. Wenn ein Versuch in der Folge diese Resultate

Digitized by Google

bestätigt, so haben wir folgendes Verhältniss zwischen der Säure der Dammerde, der Huminsäure und der Ulminsäure:

$$C_{40}H_{24}O_{12} + O_2$$
$$C_{40}H_{24}O_{12}$$
$$C_{40}H_{24}O_{12} + H_4.$$

Ehe wir aber die Zusammensetzung einer solchen Substanz der Dammerde feststellen, ist es nothwendig, die Zusammensetzung mehrerer anderer Arten von Dammerde zu untersuchen. Für jetzt nehme ich die Zusammensetzung der oxydirten Huminsubstanz nur für möglich an, indem ich bemerke, dass die Säuren bei der Digestionswärme Huminsäure daraus erzeugen, wie es auch mit der Ulminsäure der Fall ist, und dass die Verbindung $C_{40}H_{24}O_{12}$ daher sehr stabil zu sein scheint, während die von $C_{40}H_{28}O_{12}$ und die von $C_{40}H_{24}O_{14}$ sich leicht umwandeln.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Dammerde von A, B und C, D, E ist auf jeden Fall sehr merkwürdig. Die Substanz von C besteht aus einem huminsauren Ammoniak, welches 2 Aequivalente Ammoniak enthält, während die Substanzen von A und B nur ein Aequivalent vom flüchtigen Alkali enthalten. Diese beiden ganz auf dieselbe Weise erhaltenen Substanzen unterscheiden sich daher durch die Sättigungscapacität von einander, welche bei C doppelt so gross ist, so wie auch durch die Menge Wasser, welche damit bei 140° verbunden bleibt.

Alle sechs Erdarten gaben mir eine geringe Menge von Quellsäure, welche nicht allein mit alkalischen Basen in dem wässrigen Auszuge der Dammerde, sondern auch in der Natronflüssigkeit aufgelöst war, aus der die Gallerte des huminsauren Ammoniaks durch das Filter abgeschieden worden war. Diese Flüssigkeit (die mit dem Waschwasser der Humingallerte nicht gemengt war) gab mir einen Niederschlag von quellsaurem und quellsatzsaurem Kupferoxyd durch essigsaures Kupferoxyd (siehe weiter unten). Das lange fortgesetzte Waschen, die Behandlung mit Alkohol und die geringe Menge Stickstoff, welche wie Ammoniak durch Kali entwickelt werden kann, machen es nicht wahrscheinlich, dass noch Quellsäure oder Quellsatzsäure mit der von mir untersuchten Substanz der Dammerde gemengt gewesen sei.

Digitized by Google

Ueberblick.

Der schwarze Torf giebt durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron und durch Fällen mit einer Säure ein huminsaures Ammoniak, welches bei 140° besteht aus:

$$C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 + 4H_2O.$$

Der friesländische röthliche Torf giebt eine Substanz, welche kein Ammoniak enthält, obgleich sie auf dieselbe Weise abgeschieden wurde. Letztere besteht aus:

$$C_{40}H_{28}O_{12} + 4H_2O$$

und enthält daher Ulminsäure und nicht Huminsäure. Sie verliert 1 Atom Wasser, indem sie sich mit 1 Aequivalent Ammoniak verbindet, nachdem sie bei 140° getrocknet worden war, und besteht alsdann aus $C_{40}H_{28}O_{12} + N_2H_6 + 3H_2O$.

Die Huminsubstanz, welche von einem in einer alten Weide gesammelten Pulver abgeschieden und auf dieselbe Weise wie der Torf behandelt wurde, gab bei derselben Temperatur ein huminsaures Ammoniak, welches besteht aus $C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 + 5H_2O$. Durch Aetzkali verliert sie Ammoniak, aber nicht alles durch schwaches Kali. Ein stärkeres Alkali entwickelt noch mehr daraus.

Das künstliche ulminsaure Ammoniak verliert bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron und beim Fällen durch Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Aequivalent Ammoniak und besteht bei 140° aus $2\ (C_{40}H_{28}O_{12}) + N_2H_6 + \dot{H}$.

Der Russ enthält Huminsäure in Verbindung mit Ammoniak. Dieses huminsaure Salz ist noch mit Naphtalin verbunden:

$$C_{10}H_8 + C_{40}H_{24}O_{12} + 2\ N_2H_6 + 2\dot{H}.$$

Die Dammerde eines Gartens und eines Obstgartens gab ein Ammoniaksalz:

$$C_{40}H_{24}O_{14} + N_2H_6 + 4H_2O.$$

Es unterscheidet sich durch 2 Atome Sauerstoff von der Substanz des Torfes, welche auf dieselbe Weise bereitet und bei derselben Temperatur getrocknet worden war. Eine verdünnte Säure kann letztere bei Digestionswärme in $C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 + 4H_2O$ oder die Substanz des schwarzen Torfes umwandeln.

Die Erde einer Wiese gab basisches huminsaures Ammoniak, welches nach denselben Verfahrungsarten abgeschieden

Digitized by Google

wurde: $C_{40}H_{24}O_{12} + 2N_2H_6 + 5H_2O$. Dieses Salz bei 140° verliert Wasser bei einer höhern Temperatur und besteht bei 195° aus $C_{40}H_{24}O_{12} + 2N_2H_6 + 4H_2O$.

Eine vierte Art Dammerde gab ein Salz, welches bestand aus:

$C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 + 5H_2O$.

Endlich gab eine fünfte Art von Dammerde ein andres:

$C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 + 6H_2O$.

Ein Unterschied, welcher zwischen der künstlichen Huminsäure und künstlichen Ulminsäure und dem Producte der Fäulniss stattfindet, besteht in dem verschiedenen Vermögen, Wasser bei derselben Temperatur zurückzuhalten.

Es gelingt nicht, durch Aetzkali eine natürliche Säure in eine künstliche Säure umzuwandeln. Letztere entwickelt die Hälfte des Ammoniaks, scheidet aber die Atome Wasser, welche die natürliche Säure vor der künstlichen voraus hat, nicht davon ab. Das huminsaure Ammoniak der alten Weide gab nach der Behandlung mit Aetzkali $2(C_{40}H_{24}O_{12}) + N_2H_6 + 7H_2O$, während die Ulminsäure des braunen Torfes nach dem Sättigen durch Ammoniak 2 Atome Wasser mehr enthält, als das durch die künstliche Huminsäure gebildete Salz. Die natürlichen und künstlichen Substanzen unterscheiden sich daher wesentlich von einander und haben nicht dasselbe Atomgewicht, sind aber mit den anderen polymerisch.

Wenn wir 1 Atom Wasser einem Aequivalent Ammoniak in den natürlichen Verbindungen der Huminsäure und Ulminsäure substituiren, so haben wir folgende Reihe:

Substanz getrocknet bei 140°:

Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12} + 3H_2O$
Ulminsäure	desgleichen $+ 3H_2O + H_4$
brauner Torf	desgleichen $+ 4H_2O + H_4$
schwarzer Torf	desgleichen $+ 5H_2O$
Erde A und B	desgleichen $+ 5H_2O + O_2$
Weidenerde u. Dammerde D	desgleichen $+ 6H_2O$
Erde C und Erde E	desgleichen $+ 7H_2O$.

So weit es der Versuch bewiesen hat, bestehen die wasserfreien Substanzen aus:

Substanz der Dammerde E	$C_{40}H_{24}O_{12} + H_{10}O_5$
Substanz der Weide und Substanz der Dammerde D	desgl. $+ H_8O_4$

Digitized by Google

Substanz des schwarzen Torfes	desgl.	$+ H_6 O_3$	
Substanz des braunen Torfes	desgl.	$+ H_8 O_2$	
Substanz der Dammerde C	desgl.	$+ H_4 O_2$	(div. durch 2)
Substanz der Dammerde A u. B	desgl.	$+ H_4 O_2$	(div. durch 2)
künstliche Ulminsäure	desgl.	$+ H_4$ —	
künstliche Huminsäure	desgl.	+ — —	

Um mich von der Richtigkeit dieser Verhältnisse zu überzeugen, muss ich noch mehrere Arten von Dammerde untersuchen. Nur nach sehr vielen Versuchen kann man der Zusammensetzung eines Körpers gewiss sein, der sich innig mit mehreren andern verbindet und welcher mehr als jede andre Substanz mit heterogenen Körpern zusammengebracht wird. Die Zusammensetzung der künstlichen Humin- und Ulminsäure, die der Substanzen der beiden Torfsorten und der Weide scheint mir festgestellt zu sein.

6) *Huminsäure, erzeugt durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Proteïn.*

Die eigenthümliche Eigenschaft der Chlorwasserstoffsäure, das Proteïn violett und blau zu färben, wenn sie damit bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht wird, ist in einer frühern Abhandlung untersucht worden *).

Ich habe damals dargethan, dass sich das Porteïn unter dem Einflusse der Luft durch Chlorwasserstoffsäure in Huminsäure und Salmiak zersetzt.

Meine Untersuchungen erstreckten sich damals nicht weiter. Ich hatte nur so viel Substanz zu meiner Verfügung, um die Kohlenstoff- und Wasserstoffmenge der Substanz durch einen einzigen Versuch bestimmen und die Anwesenheit des Ammoniaks in der Substanz angeben zu können.

Ich fand damals, dass eine schwarzbraune Substanz, welche durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Proteïn erhalten worden war, aus einer Ammoniaklösung durch Salpetersäure gefällt und bei 130° in der Luft getrocknet, gab:

C 54,30 — H 5,42

und durch Kali Ammoniak entwickelte.

Damals erklärte ich dieses Resultat aus dem in der Wis-

*) S. d. Journ. Bd. XVI. 205.

Digitized by Google

senschaft angenommenen Atomgewichte der Huminsäure. Ich berechnete den nicht bestimmten Stickstoff nach der Formel $C_{30} H_{30} O_{15}$. Ich hätte aber 1 At. Wasser abziehen müssen, um Uebereinstimmung mit den gefundenen Mengen des Kohlenstoffes und Wasserstoffes zu erhalten.

Ich wünschte jetzt, diese Arbeit wieder vornehmen zu können, um die Kenntnisse zu benutzen, welche ich bei meinen jetzigen Untersuchungen von den Huminsubstanzen mir verschafft habe.

Das Proteïn der Eier wurde daher in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, bis die ganze Substanz in Huminsubstanz umgewandelt war. Ein Theil fiel als eine unlösliche, fast schwarze Substanz A nieder, ein andrer löste sich in dem Ammoniak des Proteïns auf. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde bis zur Trockne abgedampft, in Wasser aufgelöst und filtrirt. Als die Auflösung von Neuem bis zur Trockne abgedampft war, wurde die zurückbleibende Substanz mit Alkohol behandelt, welcher den Salmiak und das huminsaure Ammoniak auflöste. Die weingeistige Flüssigkeit liess endlich nach dem Abdampfen bis zur Trockne eine reine Substanz zurück, welche mit einer Kaliauflösung in der Wärme behandelt wurde, um den grössten Theil des Ammoniaks zu entwickeln.

Die Huminsäure wurde durch Schwefelsäure gefällt und gewaschen.

In dem Zustande, worin man sie auf diese Weise erhält, enthält sie eine veränderliche Menge von Ammoniak, die sie hartnäckig zurückhält und wovon das Kali sie nicht gänzlich befreit. Ich löste sie daher in Ammoniak auf, dampfte die Auflösung bis zur Trockne ab und trocknete den Rückstand B bei 140°, um das Product mit den Substanzen vergleichen zu können, welche in dieser Abhandlung untersucht worden sind.

Das unlösliche Pulver A wurde mit einer neuen Menge von Chlorwasserstoffsäure in der Wärme behandelt, um die Theilchen des Proteïns, welche wahrscheinlich beigemengt waren, zu zersetzen. Man findet die Zusammensetzung desselben weiter oben, wo von der Einwirkung der stärkeren Säuren auf die Huminsäure die Rede ist.

Die in Ammoniak aufgelöste Substanz B wurde bei 140° in einem Luftstrome getrocknet.

Digitized by Google

0,217 gaben 0,509 CO_2 und 0,090 $\dot{H}$; 0,360 gaben:
90 Cubikcent. bei 12,5° und 765,3 Mm. vor dem Versuche,
101 — — 12° — 765 — nach d. —

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,86	40	64,58
Wasserstoff	4,61	32	4,22
Stickstoff	3,70	2	3,74
Sauerstoff	26,83	13	27,46.

Daher gab die schwarze Substanz des Proteïns in Verbindung mit Ammoniak, nachdem sie unter denselben Umständen bereitet und getrocknet worden war, die Zusammensetzung der Huminsubstanz des Zuckers. Die oben angeführte Zusammensetzung kann daher durch $C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 + \dot{H}$, oder durch 1 Atom Huminsäure und 1 Aeq. Ammoniak dargestellt werden.

Es giebt keine einzige Eigenschaft des aus der Huminsäure des Zuckers bereiteten huminsauren Ammoniaks, welche man nicht in der Ammoniakverbindung der schwarzen Substanz des Proteïns findet. Auch besitzen beide dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht.

Die Ammoniakverbindung der zuvor untersuchten Huminsäure des Proteïns scheint ein basisches huminsaures Salz, in Verbindung mit Wasser, gewesen zu sein, welches sich nur in einem 140° warmen trocknen Luftstrome gänzlich entwickelt. Dieses Resultat nähert sich $C_{40}H_{24}O_{12} + 2N_2H_6 + 7\dot{H}$.

	Gef.	Ber.
Kohlenstoff	54,30	54,36
Wasserstoff	5,42	5,55.

Nach der Angabe der Data des Versuches ist es leicht, einige zuvor noch unerklärt gebliebene Puncte zu erklären. Wir haben weiter oben gesehen, dass sich gewöhnlich Ulminsäure bildet, ehe sich Huminsäure erzeugt, und dass ferner die erstere das Resultat der Absorption des Sauerstoffes und der Bildung von $C_{40}H_{30}O_{15}$ aus $C_{40}H_{32}O_{14}$ ist.

In der frühern Abhandlung *) bemerkte ich, dass das Proteïn ohne die Mitwirkung des Sauerstoffes unter dem Einflusse

*) S. d. Journ. Bd. XVI. 205.

Digitized by Google

der Chlorwasserstoffsäure sich niemals blau oder schwarz färbt, sondern braun.

Es bildet sich ulminsaures Ammoniak, welches sich unter dem Einflusse des Sauerstoffes allmählig in huminsaures Ammoniak umwandelt. Diess ist das letzte Product der Chlorwasserstoffsäure auf das Proteïn unter dem Einflusse des Sauerstoffes.

Daher lassen sich also diese Farbennüancen ableiten, welche man bei der schönen Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf das Proteïn beobachtet.

Uebrigens bleibt die Erklärung, welche wir am angeführten Orte von der Zersetzung des Proteïns durch Chlorwasserstoffsäure in Huminsäure gegeben haben, dieselbe.

$$C_{40}H_{62}N_{10}O_{12} + 4H_2Cl_2 + O_4 \text{ geben}$$
$$C_{40}H_{30}O_{15},\ N_2H_6,\ \dot{H} + 4Cl_2,\ 4N_2H_8,$$

oder huminsaures Ammoniak und chlorwasserstoffsaures Ammoniak.

Endlich kann das Proteïn unter dem Einflusse von O_4 während des Faulens $C_{40}H_{32}O_{13} + 5N_2H_6$ erzeugen.

Ohne Zweifel ist es das Ammoniak, welches der mit thierischen Substanzen gedüngten Dammerde so viel Fruchtbarkeit giebt, indem es die Huminsäure löslicher macht, welche sich aus dem Proteïn der thierischen Substanz selbst erzeugt und welche sich in nicht aufgelöstem Zustande in der Dammerde befindet.

Das Fleisch der Thiere giebt daher beim Faulen in der Erde Huminsäure und eine Menge Ammoniak, welche hinreicht, um noch eine, schon in der Dammerde anwesende grosse Menge von Huminsäure aufzulösen.

VIII. Eigenschaften der künstlichen sowohl, als der natürlichen Humin- und Ulminsäure.

Da sich das Ulmin von dem Humin und die Ulminsäure von der Huminsäure in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, so können sie nicht dieselben Eigenschaften besitzen. Auch die künstlichen und die natürlichen Substanzen müssen sich in einigen Puncten von einander unterscheiden.

Man findet allerdings darin einen Unterschied, aber nicht so, dass man sie in mehreren, ganz verschiedenen Beziehungen unterscheiden kann. Die Ulminsubstanzen z. B. wandeln sich sehr leicht in Huminsubstanzen um. Jedes kräftige Agens,

Digitized by Google

dessen Wirkung man die ersteren unterwirft, muss daher dem Anscheine nach nur dasselbe Resultat geben, wie bei den letzteren.

Ich habe weiter oben die Bemerkung gemacht, dass die Ulminsubstanzen braun und die Huminsubstanzen schwarz sind. Dieser Unterschied wird besonders bemerkt, wenn beide ganz fein gepulvert sind. Das Ulmin und die Ulminsäure, in Masse betrachtet, gleichen oft dem Humin und der Huminsäure.

Die Verschiedenheit der Farbe erscheint besonders in den alkalischen Lösungen der Ulminsäure und der Huminsäure und in den frisch gefällten Metallsalzen. Die ulminsauren Salze besitzen eine kastanienbraune Farbe, die huminsauren sind fast schwarz, während die Auflösung der alkalischen Salze bei den ulminsauren Salzen rothbraun, in den huminsauren dagegen schwarzbraun ist.

Die schwachen Säuren haben auf Humin oder Huminsäure keine Wirkung. Das Ulmin und die Ulminsäure wandeln sich durch verdünnte Säuren und unter Mitwirkung des Sauerstoffes in schwarze Huminsubstanz um.

Die Schwefelsäure giebt ein sicheres Mittel an die Hand, die Huminsubstanzen von den Ulminsubstanzen, wie wir weiter unten sehen werden, zu unterscheiden.

Uebrigens ist es natürlich, dass die beiden künstlichen Säuren hinsichtlich ihrer Löslichkeit und anderer physikalischer Eigenschaften sich von einander unterscheiden.

Ich habe bereits mehrere Male Gelegenheit gehabt, die Bemerkung zu machen, dass die von mir untersuchten Körper, welche von dem Torfe der Dammerde u. s. w. abgeschieden wurden, auch hinsichtlich mehrerer Eigenschaften einander nahe kommen und im Allgemeinen mit denen übereinstimmen, welche der Zucker bei Einwirkung einer schwachen Säure erzeugt. Es war aber nothwendig, sie besonders zu studiren und ihre Unterschiede zu entdecken, so wie diejenigen Puncte, worin sie mit einander übereinkommen.

Die Huminsäure der Dammerde, welche ein wirkliches huminsaures Ammoniak ist, das ich G nennen will, kann nicht mit dem ulminsauren Ammoniak verglichen werden, welches ich U nenne, so wie auch nicht mit dem huminsauren Ammoniak, das ich H nennen will. Um das letztere zu vergleichen, habe ich

Digitized by Google

mich der Substanz des schwarzen Torfes bedient. Die Substanz der Dammerde A begreife ich mit unter G.

G hält als Gallerte hinsichtlich seiner Farbe ziemlich die Mitte zwischen H und U. U ist röthlicher, während H eine dunkel-schwarzbraune und G eine schwarzbraune Farbe besitzt. Im trocknen Zustande zeigt sich noch dasselbe Verhältniss zwischen den Farben.

Alle drei sind bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser löslich und noch löslicher in der Siedehitze. G löst sich schwieriger auf, H am leichtesten. Die Auflösungen haben die Farben der Substanzen, welche alle drei zuvor bei 100° getrocknet wurden.

Siedender Alkohol löst von allen dreien Spuren auf und färbt sich kaum. Aether löst sie nicht auf. Verdünnte Schwefelsäure, mit den Substanzen gekocht, löst nicht die geringsten Spuren davon auf. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt U und G und verändert nicht die Farbe von H. Anfangs lösen sich die Substanzen zum Theil mit mehr oder weniger bräunlicher Farbe auf. Setzt man Wasser zu, so geben U und H einen kaum merklichen braunen Niederschlag. Die schwarze Substanz zieht sich zusammen und schwimmt auf der Oberfläche. G giebt dagegen einen reichlichen flockigen Niederschlag, welcher auch leichter als die saure Auflösung ist. Der Niederschlag von G besitzt eine braune Farbe und löst sich in Wasser auf. Starke Salpetersäure zersetzt G, U und H. Die beiden letzteren geben durch Wärme ein schönes hellrothes Pulver, welches sich in der Säure bei fortgesetzter Einwirkung unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas auflöst, wobei die Flüssigkeit hellroth wird. G giebt sogleich eine blassrothe Substanz, welche unter dem Einflusse der Wärme in eine braune Lösung übergeht. Dieser Unterschied ist so bedeutend, dass, wenn man ihn einmal studirt hat, man durch diese Reaction die Säure der Dammerde von der Ulmin- oder Huminsäure unterscheiden kann. Wir werden später auf die sich bei dieser Reaction bildenden Producte zurückkommen.

Die mit ihrem vierfachen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure löst bei der gewöhnlichen Temperatur G sehr leicht auf, mit einiger Schwierigkeit H, und U erst sehr spät. In jedem Falle entwickelt sich ein wenig Gas, eben sowohl bei U wie bei G. Die Flüssigkeiten von U und H färben sie roth-

Digitized by Google

braun, die von G braun. Die mit ihrem zweifachen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe rothe Substanz, wie die stärkere Säure. Aber die verdünnte Säure erfordert dazu mehrere Tage, unter Entwickelung von kleinen Gasblasen, welche aus der Substanz unausgesetzt entweichen. Ein Theil der Substanz löst sich in jedem Falle in der Flüssigkeit auf. Der Versuch wurde mit einer geringen Menge von organischer Substanz angestellt. Gebraucht man eine grosse Menge auf einmal, so entwickelt sich Wärme, welche die Resultate modificirt (s. weiter unten).

Chlorwasserstoffsäure wandelt bei Digestionswärme U nicht in H um, wie die Schwefelsäure. H färbt sie nicht mehr schwarz, sondern macht sie in Wasser unlöslich (s. weiter oben). Wenn man die Substanzen bei einer mässigen Wärme mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so färbt sich die Flüssigkeit von U ein wenig. Von G färbt sie sich noch mehr, während die von H farblos bleibt. Die Auflösungen setzen beim Erkalten nichts ab.

Ich habe die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf G und die Veränderungen, welche sie erleidet, nicht bis in's Detail studirt. Während aber H und U sich durchaus nicht verändern, verliert G Sauerstoff. Es bildet sich während dieser Umwandlung eine Menge von einer löslichen schwarzbraunen Substanz. Ist G in H verwandelt und von Neuem mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so giebt sie nichts mehr davon.

Alkohol löst alle drei, G, U und H beim Zusetzen einer Säure, z. B. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, auf. Die Lösung ist dunkel gefärbt.

Die wässrige Auflösung von G, mit einer Auflösung von Oxalsäure gemengt, verändert sich durchaus nicht, während die von H und U braune flockige Niederschläge geben, welche sich nur schwierig in einer grössern Menge Wasser auflösen. Phosphorsäure fällt die wässrige Auflösung aller drei. Essigsäure und Gallussäure fällen die wässrigen Auflösungen von G und H nicht, fällen aber die von U.

Reine Gerbsäure trübt die Auflösung aller drei ein wenig; aber der Niederschlag hat sich bald durch Wasser wieder aufgelöst. Die Bernsteinsäure fällt sie alle drei in braunen Flokken, welche sich beim Sieden der Flüssigkeit nicht auflösen.

Die Auflösungen mehrerer Salze geben mit den drei Auf-

Digitized by Google

lösungen von G, H und U Niederschläge. Die Kali-, Natron- und Ammoniaksalze fällen sie nicht, sondern lösen sie dagegen im Allgemeinen mit grösserer Leichtigkeit als reines Wasser auf.

Salpetersaures Strontian fällt die Auflösung von H reichlich, etwas weniger die von G, und trübt kaum die Auflösung von U. Der letzte Niederschlag löst sich leicht wieder in einer grossen Menge Wasser auf. Die Niederschläge von G und H lösen sich nur schwierig auf.

Chlorcalcium erzeugt dieselben Resultate in derselben Ordnung. Das Chlorbaryum giebt auch dasselbe Resultat. Es folgt daraus, dass die Huminsalze des Torfes und der Dammerde, welche Kalk, Baryt und Strontian zur Basis haben, in Wasser nicht sehr löslich sind und dass die ulminsauren Salze dieser Basen sich leichter auflösen.

Folgende Salze fällen alle drei Lösungen, aber immer in dem angegebenen Verhältnisse: schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Manganoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd, essigsaures Bleioxyd, essigsaures Kupferoxyd, Platinchlorür, Goldchlorür, salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Uranoxyd, salpetersaures Nickeloxyd, salpetersaures Kobaltoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul. Die unlöslichsten unter den Niederschlägen sind die Uran- und Bleisalze, die löslichsten die Mangan- und Eisensalze. Aber alle diese Niederschläge lösen sich mehr oder weniger in reinem Wasser auf.

Die natürlichen huminsauren Salze des Ammoniaks lösen sich in mehreren Salzlösungen auf und unterscheiden sich hinsichtlich dieser wesentlichen Eigenschaft von dem künstlichen huminsauren Ammoniak, welches sich kaum oder nicht darin auflöst. Die Substanz der Dammerde löst sich darin nicht so leicht auf als die des Torfes.

So löst das schwefelsaure Kali eine grosse Menge von H und ein wenig von G auf, färbt sich aber kaum durch U. Das salpetersaure Kali löst weniger von H und von G und nichts von U auf, aber das essigsaure Kali löst von H und G eine sehr grosse Menge auf. Es färbt sich kaum durch U. Das kohlensaure Natron und das kohlensaure Kali lösen sie alle drei mit der grössten Leichtigkeit auf. Das schwefelsaure Eisenoxyd löst auch eine sehr bedeutende Menge auf, eben so wie

Digitized by Google

das schwefelsaure Manganoxydul und das schwefelsaure Manganoxyd von H und G.

Es fragt sich, ob man diesen Unterschied den fremdartigen Substanzen beilegen soll, welche mit den natürlichen Substanzen verbunden sind. In diesem Falle müssten die am wenigsten in den Salzen löslichen Theile, d. h. die, welche der Auflösung am längsten widerstehen, sich nur in einem andern Verhältnisse darin auflösen. Endlich müssten sich die Theile von G und H, welche mehrere Male durch Salzauflösungen ausgezogen wurden, nicht mehr darin auflösen.

Diess bemerkt man aber nicht. Während das künstliche ulminsaure Ammoniak die siedende Auflösung des essigsauren Kali's kaum färbt, lösen sich die am wenigsten löslichen Theile der Substanz der Dammerde in einer neuen Menge von essigsaurem Kali auf, ohne etwas unaufgelöst zu lassen, und färben die Lösung mit derselben dunkeln Farbe. G und H lösen sich darin ganz auf.

Es ist aber nicht allein eine Eigenschaft der künstlichen Ulminsäure oder der künstlichen ulminsauren Salze, der auflösenden Wirkung der neutralen Salze mit alkalischer Basis zu widerstehen, die künstliche Huminsäure befindet sich in demselben Falle, während dagegen die Ulminsäure des braunen und leichten Torfes sich darin mit Leichtigkeit auflöst.

Diese Eigenschaft, welche ein Mittel an die Hand giebt, die künstlichen Producte von den natürlichen zu unterscheiden, lässt sich daher ohne Zweifel von der verschiedenen Natur der Substanzen selbst herleiten *).

Es folgt daraus, dass die künstliche Huminsäure nicht eine so nährende Substanz für die Pflanzen ist, als die natürlichen Producte, welche sich in essigsaurem und schwefelsaurem Kali, die beide in der Dammerde gefunden werden, eben so gut auflösen, wie in dem kohlensauren Kali.

---

*) Die Auflöslichkeit der natürlichen Producte in den neutralen Salzen mit alkalischer Basis kann nicht der anhängenden Quellsatzsäure zugeschrieben werden, welche in Alkohol löslich ist, worin die natürlichen Huminproducte fast unlöslich sind und womit sie zuvor mehrere Male behandelt worden waren. Die Quellsatzsäure ist auch in Wasser löslich. Die Substanzen waren lange mit reinem Wasser gewaschen worden.

Digitized by Google

Auch die künstliche Säure ist polymerisch mit der natürlichen und kann daher mit der letztern nicht verwechselt werden. Es ist selbst wahrscheinlich, dass die künstliche Säure nicht das geringste Ernährungsvermögen für die Pflanzen besitzt, wenn sie nicht zuvor in eine der polymerischen Modificationen umgewandelt worden ist, welche wir in der Dammerde finden.

Die Anwesenheit eines oder zweier Aequivalente Ammoniak in der Huminsubstanz der Dammerde, welche sie mit sehr grosser Begierde aus der Luft anzieht, beweist uns, dass der Boden allein den Stickstoff hergeben kann, welchen einige Elemente der Pflanzen enthalten. Hierzu kommen noch die Quellsäure und Quellsatzsäure, in denen Berzelius die Anwesenheit des Stickstoffes nachgewiesen hat und die ihn wahrscheinlich in noch grösserer Menge enthalten.

Es ist daher nicht die wasserhaltige und in Wasser aufgelöste Huminsäure, welche der Boden den Wurzeln der Pflanzen darbietet, nicht huminsaures Kali, huminsaurer Kalk oder huminsaures Eisen, sondern huminsaures Ammoniak, das sich in dem Boden ohne Zweifel mit anderen Basen und selbst mit anderen Salzen verbunden hat.

Wir haben weiter oben gesehen, dass die natürlichen huminsauren Salze des Ammoniaks sich in mehreren Salzen auflösen, dass ferner der Niederschlag, welchen viele Metallsalze in ihren Auflösungen erzeugen, wieder in Wasser aufgelöst wird. Die Mehrheit der huminsauren Doppelsalze des Ammoniaks und anderer Basen ist löslich. Besonders lösen sich die huminsauren Doppelsalze des Ammoniaks und des Natrons, des Kali's, des Kalkes, des Eisens und des Mangans, welche Basen gewöhnlich in den Pflanzen gefunden werden, leicht in Wasser auf, und alle diese Basen können daher mit dem huminsauren Ammoniak der Dammerde in die Pflanzen übergehen als eine in der That schwache Auflösung, wenn nicht ein Alkali darin vorherrscht, aber als eine starke, wenn sich kohlensaures Kali oder kohlensaures Ammoniak mit der Dammerde mengt.

Daraus erklärt sich der Nutzen der kalihaltigen Asche beim Düngen der Dammerde.

Das kohlensaure Kali löst das huminsaure Ammoniak der Dammerde auf und macht es löslicher, indem es das Eisen,

Digitized by Google

Mangan u. s. w. abscheidet, welche das Bestreben haben, ein in Wasser nicht so lösliches huminsaures Doppelsalz des Ammoniaks daraus zu machen. Das kohlensaure Kali scheidet das Ammoniak nicht davon ab, sondern bildet daraus ein wirkliches Doppelsalz, ein huminsaures Kali-Ammoniak.

Die thierischen Substanzen, welche beim Faulen kohlensaures Ammoniak geben, vermehren, wie die Erfahrung es bewiesen hat, die Fruchtbarkeit des Bodens. Das Ammoniak macht die Huminsäure und die huminsauren Doppelsalze löslicher. Diess ist auch die Ursache, weshalb der Russ für die Pflanzen nährend wirkt, da er nicht allein Huminsäure, sondern auch ein doppeltes Aequivalent Ammoniak enthält. Diese Substanzen geben zugleich eine grössere Menge Stickstoff, welcher für die Pflanzen unerlässlich ist, um daraus Proteïn, Kleber u. s. w. zu erzeugen. Die thierischen Substanzen, der Russ u. s. w. bringen daher die vier organischen Elemente auf ein weit nährenderes Verhältniss für die Pflanzen, als das huminsaure Ammoniak, welches nur 1 Aeq. flüchtiges Alkali enthält, welches sich auf $3\frac{1}{2}$ p. C. beläuft.

Der Kalk, welcher bekanntlich im Stande ist, die Fruchtbarkeit des Bodens zu vermehren, ertheilt sie ihm ohne Zweifel durch seine Verbindung mit Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor u. s. w., welche mit dem Ammoniak und dem Ammonium verbunden sind. Er macht das Ammoniak frei, welches sich wiederum mit der Huminsäure verbindet und sie löslicher macht. Wenn Säuren da sind, welche sich im freien Zustande im Boden befinden, so sättigt sie der Kalk und bildet daraus neue Salze, welche auch das huminsaure Ammoniak auflösen, während die freie Säure in jedem Falle das huminsaure Ammoniak weniger löslich macht, es sogar fällt und unlöslich macht.

Obwohl der huminsaure Kalk selbst weniger löslich ist, als das huminsaure Kali und das huminsaure Ammoniak, so löst er sich doch auch in Wasser auf. Aber nicht in dieser Hinsicht kann der Kalk die Fruchtbarkeit der Erde vermehren.

Die Substanz des Torfes, welche sich durch 2 Aeq. Wasser oder 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser von den huminsauren Salzen des Ammoniaks der Dammerde, welche ich untersucht habe, unterscheidet, kann daher nicht für identisch mit diesen gehalten werden.

Digitized by Google

Die Erfahrung hat bewiesen, dass der Torf nur unter eigenthümlichen Umständen die Fruchtbarkeit der Erde vermehrt. Die darin enthaltene Huminsäure muss in eine andere polymerische Modification umgewandelt werden, welche 2 At. Basis sättigt und womit das Wasser in einem andern Verhältnisse verbunden ist. Die vorhergehenden Versuche haben uns gezeigt, dass die unfruchtbarste Erde, welche nur vor 4 Jahren gedüngt wurde, dasselbe Ammoniaksalz giebt wie die Substanz der alten Weide, welche sich von der gehörig ausgebildeten Dammerde sehr unterscheidet, und dass ich statt 5 At. Wasser, welche diese geben, zwei andere Erdarten gefunden habe, wovon die eine ein huminsaures Ammoniak und $6 H_2O$, die andere 2 Aeq. Ammoniak und $5H_2O$ gab. Es scheint daher wahrscheinlich, dass die Fruchtbarkeit der Huminsubstanz, welche sich in mehreren verschiedenen Zuständen zeigen kann, mit der Wassermenge in Verhältniss steht, welche mit $C_{40}H_{24}O_{12}$ verbunden ist und wovon es mehr als wahrscheinlich ist, dass die Elemente H_2O, und nicht das fertig gebildete Wasser, damit verbunden sind, wie ich in der obigen Tabelle aufgestellt habe.

Endlich, wenn die Erfahrung das Dasein einer andern Substanz der fruchtbaren Erde bestätigt, welche 14 At. Sauerstoff statt 12 enthält, so findet noch ein andrer Grund zur Verschiedenheit statt, welche zwischen der Torfsubstanz und der Substanz der Dammerde hinsichtlich der ernährenden Kraft für die Pflanzen und zwischen den verschiedenen Substanzen der Dammerde selbst besteht. Die Erfahrung hat mir bewiesen, dass die am wenigsten fruchtbare Erde eine grössere Menge von $C_{40}H_{24}O_{12}$ geben kann als eine andere, welche man als ausgezeichnet kennt. Nicht allein in dieser Menge oder in der Natur der Basen muss man diesen Unterschied suchen, sondern in der Constitution der Huminsäure selbst liegt derselbe seinem Wesen nach.

IX. Producte der Einwirkung einiger Körper auf die Humin- und Ulminsubstanzen.

Chlorhuminsäure.

Das Ulmin und die Ulminsäure und das Humin und die Huminsäure des Zuckers erleiden dieselben Veränderungen durch Chlor. Alle diese Substanzen widerstehen mehrere Stunden der Einwirkung dieses Gases, wenn man es durch ein Gemenge der-

Digitized by Google

selben mit Wasser leitet. Endlich aber verwandelt sich die braune oder schwarze Farbe in die blassrothe oder ziegelrothe und es bildet sich ein neuer Körper, eine Chlorverbindung.

Man kann denselben Körper unter mehreren verschiedenen Formen erhalten. Leitet man das Chlorgas durch ein Gemenge von Humin- oder Ulminsubstanzen des Zuckers mit Wasser, so behält er die Pulverform und zeigt sich nach dem Trocknen an der Luft als ein orangegelbes Pulver. Leitet man das Chlorgas durch eine Auflösung von ulminsaurem oder huminsaurem Kali oder Ammoniak, so bildet das neue Product einen ziegelrothen Niederschlag, welcher sich auf dem Filter sammelt wie eine blassrothe Gallerte, welche beim Trocknen fast schwarz wird. Diese Substanz zeigt sich nach dem Pulvern dessenungeachtet mit derselben orangegelben Farbe.

Wenn man mit dem Chlorstrome lange fortfährt, so wird die Farbe der neuen Verbindung immer weisslicher, aber durch das Waschen und Trocknen färbt sie sich noch orange. Wahrscheinlich verliert sie Chlor, indem sie sich an der Luft in das orangefarbige Pulver verwandelt.

Auf welche Weise ich auch Humin- oder Ulminsubstanzen des Zuckers bereitet habe, so gab der neue Körper mir beständig dasselbe Resultat bei der Analyse. Es ist vortheilhaft, eine ammoniakalische Auflösung zu vermeiden, um Chlor hineinzuleiten, denn das Ammoniak kann sehr fest an dem neuen Producte haften.

Im Allgemeinen giebt die in Kali aufgelöste Ulminsäure das Product sogleich, wenn man einen Chlorstrom durch die neutrale Auflösung leitet. Die Huminsäure, als Gallerte mit Wasser gemengt, widersteht der Wirkung des Chlors etwas länger. Das Humin, mit Wasser oder einem Alkali gemengt, erfordert einen starken, 20—40 Stunden anhaltenden Gasstrom, ehe es sich in die neue Verbindung umwandelt.

Auf welche Weise ich auch die neue Chlorverbindung bereitet habe, wurde der entstandene Niederschlag auf ein Filter gebracht, ein wenig gewaschen und ausgepresst. Sie hält nach dem Trocknen an der Luft noch ein wenig Chlorwasserstoffsäure zurück, welche sie nur in einer höhern Temperatur verliert. Im feuchten Zustande und wenn sie noch nicht gehörig

gewaschen ist, stösst sie ein wenig Geruch nach chloriger Säure aus. Jedoch ist diese Säure nicht damit verbunden.

Als Gallerte ist die Chlorhuminsäure geruchlos und nicht sehr löslich in Wasser. Wenn jedoch das Waschwasser seine freie Säure zu verlieren anfängt, so färbt sie sich und die Substanz löst sich darin auf. Alkohol löst sie mit Leichtigkeit auf. Wasser fällt sie nicht aus dieser Lösung. Aether löst sie nicht auf. Chlorwasserstoffsäure löst sie weder auf noch greift sie dieselbe in der Wärme an. Salpetersäure zersetzt sie in der Wärme, nachdem sie daraus eine rothe Substanz erzeugt hat. Es bildet sich dasselbe Product, welches man durch Behandlung der Ulmin- oder Huminsubstanzen durch Salpetersäure selbst erhält und das ich weiter unten untersuchen will. Verdünnte Schwefelsäure verändert sie nicht in der Wärme. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schöner braunrother Farbe auf. Beim Zusetzen von Wasser werden daraus braune Flokken gefällt, welche wahrscheinlich Huminsäure sind.

Verdünnte Alkalien lösen die Chlorhuminsäure leicht mit brauner Farbe auf, besonders Ammoniak und Kali. Barytwasser löst sie nicht auf, aber der Baryt verbindet sich damit zu einem nicht sehr löslichen braunen Salze. Bei der Digestion von Chlorhuminsäure mit concentrirtem Aetzkali löst sie sich mit dunkelbrauner Farbe auf, welche immer dunkler wird, je nachdem die Wirkung vorschreitet. In Wasser aufgelöst, giebt sie durch Schwefelsäure eine Substanz, welche die Eigenschaften der Huminsäure besitzt.

Chlorhuminsäure verbrennt mit Schwierigkeit. Das Resultat der Analyse kann nur bei Anwendung eines Stromes Sauerstoff am Ende der Analyse genau sein.

I. Chlorhuminsäure, erhalten durch Behandlung einer Auflösung von ulminsaurem Kali mit einem Chlorstrome.

0,539 Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,985 CO_2 und 0,162 $\dot{H}$.

0,619 Substanz gaben 0,248 Chlorsilber.

II. Säure, erhalten durch Einleiten eines Chlorstroms in ein Gemenge von Humin- und Ulminsäure in Wasser.

0,686 Substanz gaben 1,260 CO_2 und 0,204 $\dot{H}$.

0,794 Substanz gaben 0,320 Chlorsilber.

Digitized by Google

III. Säure, erhalten durch Einleiten eines Chlorstroms in Humin und Wasser.

0,348 Substanz gaben 0,646 CO_2 und 0,105 $\dot{H}$.

	I.	II.	III.	At.		Ber.
Kohlenstoff	50,53	50,80	51,41	32	2445,98	51,49
Wasserstoff	3,34	3,30	3,35	26	162,23	3,41
Sauerstoff	36,26	35,96		17	1700,00	35,78
Chlor	9,87	9,94		2	442,65	9,32
					4750,86.	

Bei einer höhern Temperatur verliert dieser Körper 1 At. Wasser.

0,439 einer Chlorhuminsäure, welche durch Einleiten eines Chlorstromes in eine Auflösung von huminsaurem Ammoniak erhalten und bei 155° getrocknet worden war, gaben 0,848 CO_2 und 0,138 $\dot{H}$.

0,432 Substanz gaben 0,188 Chlorsilber.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	53,41	32	2445,98	52,75
Wasserstoff	3,49	24	149,76	3,23
Sauerstoff	32,36	16	1600,00	34,48
Chlor	10,74	2	442,65	9,54
			4638,39.	

Die Chlorhuminsäure sättigt 1 At. Basis. Ich habe ein Barytsalz untersucht. Eine neutrale Kaliauflösung wurde durch Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wurde ein wenig gewaschen, ausgepresst und bei 118° getrocknet. In diesem Zustande hält er noch 1 At. Wasser zurück, welches er bei einer höhern Temperatur verliert.

0,697 gaben 1,085 CO_2 und 0,190 $\dot{H}$.

0,517 Substanz gaben 0,177 Chlorsilber und 0,120 schwefelsauren Baryt.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	43,09	32	2445,98	42,85
Wasserstoff	3,04	26	162,23	2,84
Sauerstoff	29,98	17	1700,00	29,78
Chlor	8,64	2	442,65	7,76
Baryt	15,25	1	956,88	16,77
			5707,74.	

Nach diesen Thatsachen ist es nicht schwierig, sich von den Veränderungen Rechenschaft zu geben, welche die Hu-

Digitized by Google

minsubstanzen durch Chlor erleiden. Die Lösung, aus der die neue Verbindung niedergeschlagen wurde, enthält nur Chlorwasserstoffsäure, wenn man ein Gemenge von Huminsubstanzen und Wasser angewandt hat, und ferner eine geringe Menge einer andern Chlorverbindung, welche nicht ganz unlöslich ist. Es zersetzt sich daher während der Wirkung des Chlors auf die Huminsubstanzen Wasser. Es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, während der Sauerstoff des Wassers und Chlor sich mit der Huminsubstanz verbinden. Nimmt man $\frac{4}{5}$ eines Aequivalents roher Huminsubstanz, so hat man $\frac{4}{5}$ von $C_{40}H_{30}O_{15}$ =

$$\begin{array}{r} C_{32}H_{24}O_{12} \\ O_4\ Cl_2 \\ \hline C_{32}H_{24}O_{16}Cl_2. \end{array}$$

Es bildet sich daher zugleich $4H_2Cl_2$, welches sich in der Flüssigkeit auflöst.

Das Ulmin und die Ulminsäure müssen, wenn sie der Wirkung des Chlors unterworfen werden, noch mehr Chlorwasserstoffsäure erzeugen.

Gewöhnlich enthält die Flüssigkeit ein wenig Ameisensäure, aber die Menge derselben war sehr gering. Wahrscheinlich rührte sie von Humin- oder Ulminsubstanzen her, denen dieselbe zuvor nicht entzogen war.

Doppeltchlorhuminsäure.

Das Chlor, durch eine ammoniakalische Lösung der Substanz des schwarzen Torfes geleitet, gab einen dunkler gefärbten flockigen Absatz als die von dem Producte des Zuckers erhaltene Chlorhuminsäure. Nach gehörigem Waschen und Trocknen in einem trocknen Luftstrome bei 120° gab die Chlorverbindung des Torfes:

0,315 Substanz 0,524 CO_2 und 0,096 $\dot{H}$

0,502 Substanz 0,328 Chlorsilber.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	46,00	32	2445,92	46,09
Wasserstoff	3,40	28	174,71	3,30
Sauerstoff	34,48	18	1800,00	33,92
Chlor	16,12	4	885,32	16,69
			5305,95.	

Die Formel $C_{32}H_{28}O_{18}Cl_4$ unterscheidet sich von der, welche die Chlorverbindung der Huminsubstanz des Zuckers

Digitized by Google

darstellt, durch H_2O und Cl_2. Die letztere Verbindung besteht daher aus $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_4 + 2\dot{H}$. Sie muss daher ein doppeltes Aequivalent von Basis sättigen und Doppeltchlorhuminsäure genannt werden.

Anderthalbchlorhuminsäure.

Die Substanz der Dammerde A giebt noch eine Chlorverbindung, die aber von den beiden ersteren hinsichtlich der Menge des Chlors verschieden ist, das mit derselben organischen Substanz verbunden ist. Die Substanz von A wurde in Ammoniak aufgelöst und die Auflösung abgedampft, um das überschüssige Ammoniak zu entwickeln. Nachher wurde ein Chlorstrom durch die Auflösung geleitet, bis der braungelbe flockige Niederschlag sich nicht mehr entfärbte. Der Strom wurde mehrere Stunden nach einander fortgesetzt. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, gewaschen und bei 120° getrocknet. Er besass noch die hauptsächlichsten Eigenschaften der beiden weiter oben untersuchten chlorhaltigen Körper.

0,372 Substanz gaben 0,657 CO_2 und 0,120 $\dot{H}$.
0,480 — — 0,252 Chlorsilber.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	48,84	64	4891,84	48,64
Wasserstoff	3,59	54	336,94	3,35
Sauerstoff	34,62	35	3500,00	34 81
Chlor	12,95	6	1327,98	13,20
			10056,76	

$= 2(C_{32}H_{24}O_{16}Cl_3) + 3\dot{H}$.

Ich habe es nicht versucht, dieselbe Chlorverbindung aus anderen Huminsubstanzen der Dammerde zu erzeugen. Es ist aber wahrscheinlich, dass die Substanz von C noch eine andre und wahrscheinlich $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_8 + 4\dot{H}$ geben würde.

Die mitgetheilten Resultate beweisen, dass die Huminsubstanzen der Dammerde, des Torfes und Zuckers, wenn sie der Wirkung des Chlors unterworfen werden, noch ein verschiedenes Vermögen behalten, sich mit einer verschiedenen Menge von Chlor zu verbinden. Wenn die Substanz von A wirklich 14 At. Sauerstoff statt 12 enthält, so hat sie sich unter dem Einflusse des Chlors in dieselbe neue Verbindung umgewandelt,

welche die Ulminsäure und das Ulmin ebenfalls bei der Einwirkung desselben Agens geben.

Zufolge dieser verschiedenen Thatsachen ist es erwiesen, dass das Chlor darin mit einem organischen Körper $C_{32}H_{24}O_{16}$ verbunden ist. Wahrscheinlich kann man diesen Körper abscheiden.

Huminsalpetersäure.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Ulminsubstanzen und Huminsubstanzen des Zuckers, welche man bei gewöhnlicher Temperatur damit behandelt. Es entwickelt sich eine grosse Menge Ameisensäure, welche sich weit verbreitet. Die Substanz erhitzt sich und färbt sich roth.

Wenn man die Ulmin- oder Huminsubstanz der Wirkung der mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnten Salpetersäure unterwirft, so beginnt die Einwirkung bald ohne Mitwirkung der Wärme. Es entwickelt sich eine grosse Menge Gas, so dass das Gemenge überläuft, wenn das Gefäss nicht sehr geräumig ist.

Bei Anwendung einer noch verdünnteren Säure nehmen die Humin- oder Ulminsubstanzen bald, beim Erhitzen über der Lampe, eine schöne rothe Farbe an. Wenn die organische Substanz gehörig zertheilt ist, so hört die Gesammtwirkung in wenigen Augenblicken auf. Bei fortgesetztem Erhitzen löst sich die rothe Substanz auf und färbt die Flüssigkeit roth. Die rothe Farbe verschwindet fast ganz, und unter einer bedeutenden Gasentwickelung bildet sich Ameisensäure, salpetersaures Ammoniak und Oxalsäure.

Die von der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure herrührende rothe Substanz giebt nach dem Sammeln auf einem Filter eine eigenthümliche völlig ausgebildete Substanz. Sie löst sich in Wasser auf. Man wäscht sie daher ein wenig und presst sie aus. Ich habe sie Huminsalpetersäure genannt Sie zeigt sich in Gestalt eines rostfarbigen Pulvers, das in Wasser oder Alkohol löslich, in Aether [illegible] ist. Sie verbrennt schwer an der L[illegible] erfordert [illegible]endigung ihrer Analyse einen S[illegible]stoffgas. [illegible]re Lösung reagirt nach Art [illegible]

Verdünnte Schwef[illegible]rt sie ni[illegible]rte Schwefelsäure löst sie m[illegible]other Fa[illegible]

fällt sie ein wenig aus dieser Auflösung. Salpetersäure erzeugt daraus Oxalsäure, Ameisensäure und salpetersaures Ammoniak. Chlorwasserstoffsäure verändert sie nicht. Kali, Natron, schwaches Ammoniak lösen sie mit der Farbe des Venenblutes auf, wenn man sie gegen das Licht hält, und die in diese neutralen Auflösungen getröpfelten Metallsalze fällen daraus braunrothe Gallerten. Beim Digeriren mit einer concentrirten Kaliauflösung entwickelt sich Ammoniak. Beim nachherigen Auflösen in Wasser fällt die Schwefelsäure eine schwarze Substanz, welche Aehnlichkeit mit der Huminsäure hat.

Chlor, durch eine Auflösung der Huminsalpetersäure in Kali geleitet, giebt ihr das Aussehen der oben angegebenen Chlorhuminsäure.

Die Huminsalpetersäure verliert beim Trocknen mit Ameisensäure angesäuertes Wasser. Die angemessenste Temperatur, sie zu trocknen, schien mir 120° zu sein.

I. 0,190 Substanz gaben 0,380 CO_2 und 0,057 $\dot{H}$.

II. 0,468 — von einer andern Bereitung gaben 0,938 CO_2 und 0,138 $\dot{H}$.

0,763 Substanz gaben:

90 Cubikc. Gas bei 778,3 Mm. u. 12,75° vor dem Versuche,
170 — — — 776,8 — — 8,5° nach — —

	I.	II.	At.		Ber.
Kohlenstoff	55,14	55,43	48	3668,88	54,98
Wasserstoff	3,33	3,49	36	224,63	3,37
Stickstoff		2,98	2	177,04	2,67
Sauerstoff		38,10	26	2600,00	38,98
				6670,55.	

Die in Ammoniak aufgelöste und bis zur Trockne abgedampfte Substanz liess eine dunkelbraune Substanz zurück, welche nach dem Trocknen bei 120° auf 0,624 Substanz 1,166 CO_2 und 0,243 $\dot{H}$ gab.

	Gefunden.	At.	Ber.
Kohlenstoff	51,67	48	51,68
Wasserstoff	4,33	48	4,22
Stickstoff		6	7,48
Sauerstoff		26	36,62

$= C_{48} H_{32} N_2 O_{24} + 2N_2 H_6 + 2\dot{H}$.

Die Huminsalpetersäure wurde nach dem Sättigen mit

Digitized by Google

schwachem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd gemengt. Die Niederschläge wurden gewaschen und ausgepresst, nachher getrocknet. Das Silbersalz gab nach dem Trocknen bei 115°:

0,326 Substanz 0,092 Silber.

	Gef.	At.	Ber.
Silberoxyd	30,31	2	30,33
Huminsalpetersäure	69,69	1	69,67.

Atomgewicht der Säure 3388 gefunden, 3335,27 berechnet.

Das aus derselben Auflösung gefällte Bleisalz enthält das Doppelte der Basis des vorigen Salzes. Es wurde bei 110° getrocknet.

0,188 Substanz gaben 0,084 Bleioxyd.
0,714 — — 0,748 CO_2 und 0,121 $\dot{H}$.
0,670 — — 93 Cubikc. bei 10° u. 756 Mm.
— — — 105 — — 16,25° u. 757 —

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	28,97	48	3668,88	29,93
Wasserstoff	1,88	36	224,63	1,83
Stickstoff	1,80	2	177,04	1,47
Sauerstoff	22,67	26	2600,00	21,23
Bleioxyd	44,68	4	5578,00	45,54
			12248,55.	

Der Sauerstoff des Bleioxydes 3,2657 verhält sich zum Sauerstoffe der Substanz 21,23 = 4 : 26.

Die wirkliche Zusammensetzung der wasserfreien Huminsalpetersäure ist ohne Zweifel $C_{48} H_{32} N_2 O_{24}$. Weil aber die freie Säure und ihre Salze immer beim Trocknen bei einer höheren Temperatur Ameisensäure verlieren und die Substanz bei 155° gänzlich zerstört wird, so habe ich sie nicht über 120° getrocknet. In diesem Zustande halten die Salze eben sowohl zwei Atome Wasser wie die freie Säure zurück.

Eine grosse Menge Ameisensäure und Oxalsäure, welche sich während der Wirkung der Salpetersäure auf die Huminsubstanzen erzeugen, sind die einzigen neuen Producte, welche sich mit der Huminsalpetersäure und dem Stickstoffoxyd bilden. Die rothe Lösung in Salpetersäure, woraus die Huminsalpetersäure durch das Filter abgeschieden wurde, giebt nach dem Sättigen durch ein Alkali eine bedeutende Menge oxalsauren

Digitized by Google

Kalk nebst Chlorcalcium und giebt durch salpetersaures Silberoxyd und Sieden metallisches Silber. Wenn man die Lösung im Wasserbade zur Trockne abdampft, Salpetersäure zusetzt und von Neuem abdampft, so hält man nur salpetersaures Ammoniak und etwas gelb gefärbte Oxalsäure zurück. Die Oxalsäure scheidet sich aus der Lösung in Krystallen ab, denen man durch Krystallisiren das salpetersaure Ammoniak und eine sehr geringe Menge einer rothen Substanz entzieht, welche sich durch Salpetersäure nicht zersetzen lässt und in Wasser und Kali mit blutrother Farbe löslich ist.

Wenn wir annehmen, dass 2 Aequivalente roher Huminsubstanz $C_{40} H_{30} O_{15}$ $N_2 O_{44}$ aus der Salpetersäure aufnehmen, so haben wir:

	C_{80}	H_{60}	N_2	O_{74}
1 Aequivalent Huminsalpetersäure	C_{48}	H_{36}	N_2	O_{26}
12 Aequivalente Ameisensäure	C_{24}	H_{24}	—	O_{36}
4 — Oxalsäure	C_8	—	—	O_{12}
	C_{80}	H_{60}	N_2	O_{74}.

Aber die relativen Mengen der gebildeten Ameisen- und Oxalsäure hängen von der Temperatur und der Zeit ab, in welcher die Wirkung vor sich ging.

Wir haben weiter oben gesehen, dass concentrirtes Aetzkali, in der Wärme mit Huminsalpetersäure behandelt, Ammoniak entwickelt. Wenn man sie so lange zusammenlässt, bis sich alles Ammoniak entwickelt hat, so hat sich die Substanz von Neuem in eine Substanz umgewandelt, welche Aehnlichkeit mit der Huminsäure hat und die man durch Schwefelsäure fällen kann. Wenigstens kann man eine schwärzliche Gallerte sammeln, welche bei der Einwirkung der Salpetersäure roth wird und die mehrere andere Eigenschaften der Huminsäure besitzt. Wir werden später darauf zurückkommen. Man findet in der Kalilösung Ameisensäure.

Der rothe Körper, welchen man beim Mengen starker Salpetersäure mit Huminsubstanz erhält, gab mir 2 Atome Stickstoff mehr, als die eben untersuchte Huminsalpetersäure. Das Resultat der Analyse war:

Kohlenstoff	53,71
Wasserstoff	3,44
Stickstoff	5,02
Sauerstoff	37,83.

Digitized by Google

Ich habe ihn nicht weiter untersucht, weil es sehr schwierig ist, die Huminsubstanz vollständig durch die Salpetersäure zu verändern. Es ist daher wohl möglich, dass der analysirte Körper nicht eine eigene Substanz ist, sondern ein Gemenge. Er zersetzt sich bei 200° und wird schwarz, wobei er einen starken Geruch nach gebranntem Zucker ausgiebt.

Bei der Behandlung der Substanz der Dammerde A mit Salpetersäure, welche mit ihrem vierfachen Gewicht Wasser gemengt ist, in der Siedehitze, löst sich ein grosser Theil der Substanz zu einer braunen Flüssigkeit auf, welche durch Sieden nur schwierig entfärbt wird und welche beim Erkalten und Zusetzen von Wasser eine rothe flockige Substanz absetzt. Was unaufgelöst bleibt, ist nach dem Waschen mit Wasser eine braunrothe Substanz, welche viele Aehnlichkeit mit der Huminsalpetersäure hinsichtlich ihrer Eigenschaften besitzt und welche dieselbe Zusammensetzung, wie sie, hat. Das von der Flüssigkeit abgeschiedene rothe Pulver ist eben so wenig davon zu unterscheiden.

Behandelt man die Substanz des schwarzen Torfes auf dieselbe Weise, so bemerkt man die oben angegebenen Phänomene, man erhält aber dieselben Producte. Die auf diese Weise erhaltenen beiden Huminsalpetersäuren wurden gewaschen und bei 120° getrocknet. Beide sind nicht so löslich in Wasser als die Säure der künstlichen Huminsubstanz.

I. 0,326 Huminsalpetersäure der Dammerde gaben 0,644 CO_2 und 0,104 $\dot{H}$.

0,641 Substanz gaben:

107 Cubikcent. bei 9,5° und 762,1 Mm. vor dem Versuche,
124 — — 13,5° — 762,6 — nach d. —

II. 0,415 Huminsalpetersäure des Torfes gaben 0,830 CO_2 und 0,134 $\dot{H}$.

	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	54,62	54,80	48	54,98
Wasserstoff	3,55	3,58	36	3,37
Stickstoff	2,93		2	2,67
Sauerstoff	38,90		26	38,98.

Die Huminsalpetersäure des Torfes und der Dammerde haben daher dieselbe Zusammensetzung wie die, welche man von den künstlichen Huminsubstanzen erhält.

Digitized by Google

Die sauren Flüssigkeiten, aus denen sich die Huminsalpetersäure des Torfes und die der Dammerde A abgesetzt haben, unterscheiden sich von einander durch ihre Farbe. Die letztere war dunkelbraun gefärbt, während die erstere der sauren Flüssigkeit der künstlichen Huminsäure ganz ähnlich war und eine sehr schöne rothe Farbe besass. Dieser Unterschied beruht jedoch nicht auf einer eigenthümlichen Substanz. Die Huminsalpetersäure der Dammerde A selbst war dunkler gefärbt als die des Torfes, und letztere wiederum ein wenig brauner als die Huminsalpetersäure der künstlichen Producte.

Die salpetersaure Auflösung der Dammerde A (welche, wie die des Torfes, Ameisensäure, Oxalsäure und eine Menge Huminsalpetersäure aufgelöst hielt) gab nach dem Abdampfen im Wasserbade einen Rückstand, welcher eine neue Menge von brauner Huminsalpetersäure enthielt, die man durch zugesetztes Wasser und das Filter abscheiden konnte. Die Säure der Dammerde unterscheidet sich durch diese Eigenschaft von der Huminsalpetersäure der Producte des Zuckers, welche sich leichter in Wasser auflöst und sich leichter bei fortgesetzter Wirkung der Salpetersäure zersetzt. Die filtrirte wässrige Auflösung der neuen Menge von Huminsalpetersäure der Dammerde A hatte noch eine schwarzbraune Farbe. Sie gab beim Abdampfen eine dritte Menge von brauner Huminsalpetersäure, während die abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Abdampfen mit zugesetzter Salpetersäure eine Menge von Oxalsäure und salpetersaurem Ammoniak gab. Ich konnte davon nicht Spuren von Quellsäure abscheiden, welche hätten entstehen müssen, wenn darin Quellsatzsäure in Verbindung mit Huminsäure gewesen wäre. Wie bei den künstlichen Producten war die oxalsäurehaltige Flüssigkeit mit ein wenig Huminsalpetersäure gefärbt, welche jedoch durch eine wiederholte Behandlung mit siedender Salpetersäure zersetzt werden konnte. Ausser dieser findet man darin denselben in Wasser sehr löslichen rothen Körper, von dem ich schon weiter oben gesprochen habe, welcher sich nur in Gestalt einer amorphen Masse zeigt und sich mit Kupferoxyd zu einem braunen unlöslichen Salze, mit Kali zu einem dunkelrothen löslichen verbindet. Siedende Salpetersäure zersetzt ihn nicht. Ich habe ihn nicht weiter untersucht.

Digitized by Google

Wirkung der Säuren und Alkalien auf Ulmin- und Huminsubstanzen.

Die stärkeren Säuren und Alkalien erzeugen, mit Ausnahme eigenthümlicher Umstände, dieselben neuen Körper der Ulmin- und Huminsubstanzen aus dem Zucker. Die erste Wirkung einer Säure besteht darin, dass sie die Ulminsubstanzen unter Absorption von Sauerstoff in Huminsubstanzen umwandelt. Nach Beendigung dieser Wirkung wird noch mehr Sauerstoff absorbirt, wobei Ameisensäure und eine neue, ganz schwarze Substanz erzeugt wird, die, wie die Huminsubstanzen selbst, sowohl in Alkali löslich als unlöslich erhalten werden kann. Die stärkeren Alkalien, welche dieselben neuen schwarzen Substanzen erzeugen, bedürfen dazu des Zutrittes der Luft nicht. Das Resultat davon ist dasselbe, wie bei der Wirkung der Säuren und wenn der Versuch bei Luftzutritt angestellt wird. Bei fortgesetzter Wirkung scheiden sich die Elemente des Wassers aus der schwarzen Substanz ab, und diess dauert fort, bis die Substanz gänzlich zerstört ist.

Um Ulmin in Humin umzuwandeln, braucht man das erstere blos stark bei Luftzutritt mit Schwefelsäure zu kochen *). $C_{40}H_{32}O_{14}$ wandelt sich endlich in $C_{40}H_{30}O_{15}$ um. Um Ulminsäure in Huminsäure umzuwandeln, reichen dieselben Mittel hin. In dem letztern Falle aber fixiren sich 3 At. Wasser und die Substanz wird zum Theil unlöslich, so dass $C_{40}H_{28}O_{12}$ zum Theil $C_{40}H_{24}O_{12}$ giebt, aber auch $C_{40}H_{30}O_{15}$. Es ist wahrscheinlich, dass das Wasser, welches sich aus H_4 unter Absorption von 2 At. Sauerstoff bildet, die Substanz unlöslich macht, indem sie sich mit $C_{40}H_{24}O_{12}$ verbindet.

Wenn man Ulmin oder Ulminsäure mit concentrirter Schwefelsäure vorsichtig mengt und diese Substanzen einige Stunden zusammen lässt, so entsteht dieselbe Zersetzung. Man mengt den schwarzen Teig plötzlich mit einer grossen Menge Wasser und wäscht die Substanzen mit reinem Wasser. Sie lösen

---

*) Die Chlorwasserstoffsäure gab mir nicht dieselben Resultate. Ich habe aber nicht genug die Umstände verändert, um gewiss überzeugt zu sein, dass es bei dieser Säure nicht der Fall ist (s. weiter oben).

Digitized by Google

sich nur wenig darin auf, wie es bei der Ulminsäure aus dem Zucker der Fall ist.

0,336 eines Gemenges von Humin und Huminsäure, welche so aus der weiter oben untersuchten Ulminsubstanz erhalten wurden, gaben mir nach gehörigem Waschen und Trocknen bei 155° 0,782 CO_2 und 0,126 $\overset{-}{H}$.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,35	40	64,44
Wasserstoff	4,17	30	3,94
Sauerstoff	31,48	15	31,62.

Die schwarze Substanz zeigt sich jetzt in Gestalt eines harten krystallinischen Pulvers. Sie löst sich zum Theil in Ammoniak auf und giebt damit eine schwarzbraune Auflösung von huminsaurem Ammoniak. Eine concentrirte Säure giebt daher ein sehr einfaches Mittel an die Hand, Ulmin in Humin und Ulminsäure in Huminsäure umzuwandeln.

Die Huminsubstanz A bildet beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure eine schöne braunrothe Auflösung. Die Substanz fällt durch Wasser nieder, sie löst sich aber ganz in dem Waschwasser auf, ohne dass etwas auf dem Filter zurückbleibt, selbst lange zuvor, ehe die Schwefelsäure verschwunden ist. Es findet daher noch ein grosser Unterschied gegen die Substanz aus dem Zucker statt.

Mengt man Schwefelsäure etwas schneller mit Ulmin- oder Huminsubstanzen, so bildet sich oft eine eigene schwarze Substanz, welche man durch Chlorwasserstoffsäure und Aetzkali z. B. gehörig ausgebildet und von constanter Zusammensetzung erhält.

Ich behandelte Proteïn mit siedender Chlorwasserstoffsäure. Nach 24stündigem Sieden filtrirte ich die Flüssigkeit und wusch, was unlöslich blieb (s. weiter oben). Diese wurde 8 Stunden mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht. Es blieb nur eine in Wasser und Alkalien unlösliche Substanz zurück, I. und II.

Humin und Huminsäure, durch die Wirkung der Schwefelsäure auf Zucker erhalten, wurden mit einer sehr concentrirten Kalilauge in einem silbernen Gefäss behandelt. Die Substanz gab eine Auflösung von schöner venenblutrother Farbe. Ehe der glühende Fluss begann, wurde die Masse von der

Digitized by Google

Lampe weggenommen. Die ganze Substanz löste sich in Wasser auf, ausgenommen eine unwägbare Menge schwarzer Flokken. Die Lösung wurde durch Schwefelsäure gefällt und die schwarze Substanz gewaschen, III. Diese beiden Substanzen gaben nach dem Trocknen bei 145°:

I. 0,398 Substanz gaben 1,019 CO_2 und 0,164 $\dot{H}$.
II. 0,236 — — 0,862 CO_2 — 0,136 $\dot{H}$.
III. 0,293 — — 0,008 Asche;
0,434 oder 0,431 reine Substanz 1,103 CO_2 und 0,186 $\dot{H}$.

	I.	II.	III.	At.	Ber.
Kohlenstoff	70,79	70,94	70,77	34	70,99
Wasserstoff	4,58	4,50	4,79	26	4,43
Sauerstoff	24,63	24,56	24,44	9	24,58.

Während die Zersetzung der Huminsubstanz in diese Substanz durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure entsteht, so bildet sich Ameisensäure. Nehmen wir an, dass $C_{40}H_{32}O_{16}$ der Wirkung der Säure ausgesetzt wurde, so bildet sich unter Absorption von O_2 $C_{34}H_{26}O_6 + 3(C_2H_2O_3)$.

Die schwarze Substanz zersetzt sich sehr schwierig mit siedender Salpetersäure und giebt dadurch eine rothe Lösung, welche aufgelöste Huminsalpetersäure enthält. Was unlöslich zurückblieb, wurde nicht roth, wie es bei Behandlung der Huminsäure mit Salpetersäure geschieht. Chlor greift sie nicht an. Gegen mehrere Substanzen verhält sie sich wie Kohle. Sie brennt mit Schwierigkeit.

Setzt man die Wirkung des Kali's auf die Huminsubstanzen länger fort, bis das Kali einen Augenblick in glühenden Fluss kommt, ohne aber die Wirkung länger anhalten zu lassen, so entwickelt sich ein wenig Wasserstoff, und Kohlensäure ist mit dem Alkali verbunden. Fast die ganze Substanz hat sich in eine in dem Alkali unlösliche schwarze Substanz umgewandelt. Sie wird auf ein Filter gebracht und gewaschen. Sie brennt mit ausserordentlicher Schwierigkeit. Ich trocknete sie bei 140°.

0,279 Substanz gaben 0,784 CO_2 und 0,102 $\dot{H}$.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	77,70	34	78,18
Wasserstoff	4,07	20	3,76
Sauerstoff	18,23	6	18,06.

Digitized by Google

Diese Substanz unterscheidet sich von der vorigen durch $H_6 O_3$. Die Substanz verlor nur die Elemente des Wassers.

Vollendet man die Wirkung des Kali's auf die Huminsubstanz, so entwickelt sich immer mehr Wasserstoff. Die Wirkung wurde fortgesetzt, bis das Alkali, welches in glühenden Fluss gekommen war, sich nicht mehr blähte, sondern auf den Boden des Gefässes zurückfiel und einige glühende Puncte in der Dunkelheit zeigte. Die Substanz gab beim weitern Erhizzen einen brenzlichen Geruch aus. Die mit Wasser gemengte Masse gab ein unlösliches schwarzes Pulver, welches gewaschen und bei 150° getrocknet wurde.

0,178 Substanz gaben 0,559 CO_2 und 0,051 $\dot{H}$.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	86,84	34	87,03
Wasserstoff	3,18	14	2,93
Sauerstoff	9,98	3	10,04.

Die Substanz unterscheidet sich von der vorigen ebenfalls durch $H_6 O_3$. Sie hat daher nur die Elemente des Wassers verloren.

Es ist klar, dass man durch eine grössere Menge Alkali, durch Abscheiden von $H_6 O_3$, wahrscheinlich eine aus $C_{34} H_8$ bestehende Substanz erhalten könnte, welche wiederum unter Entwickelung von Wasserstoff zerstört werden würde, bis die ganze Menge des Kohlenstoffes sich durch den Sauerstoff des Wassers im Kalihydrat in Kohlensäure umgewandelt hat. Ein Theil der vorigen Substanz, mit einem grossen Ueberschusse von Kali erhitzt, zersetzt sie ganz, ohne einen andern Rückstand als kohlensaures Kali zu lassen.

Es geht daher hieraus hervor, dass die starken Säuren die Huminsubstanzen in Ameisensäure und eine schwarze unlösliche Substanz $C_{34} H_{26} O_9$ umwandeln, dass ferner die Alkalien unter eigenthümlichen Umständen dieselbe schwarze Substanz daraus erzeugen, und dass, wenn man die Wirkung des nicht überschüssigen Alkali's auf diese Substanz vollendet, sie die Elemente des Wassers verliert, um Wasserstoff zu entwickeln und Kohlensäure zu erzeugen. $C_{40} H_{30} O_{15}$ gaben bei dem angegebenen Versuche im Ganzen H_{16} und $6CO_2$.

Ich glaube nicht, dass die beiden letzteren Körper als Substanzen betrachtet werden dürfen, welche eine Stelle unter

den eigenthümlichen Körpern verdienen. Sie sind wahrscheinlich nur Gemenge. Aber sie können die Art und Weise erläutern, wie die Alkalien auf die Huminsubstanzen wirken.

Die Substanz $C_{34}H_{26}O_9$, welche aus der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Proteïn und des Kali's auf das künstliche Humin hervorgeht, scheint mir von constanter Zusammensetzung zu sein. Sie hat sich unter ganz verschiedenen Umständen gebildet.

(Fortsetzung folgt künftig.)

XXXVII.

Ueber die Einwirkung der Alkalien auf die Alkohole und verwandte Verbindungen. (Zweite Abhandlung über die chemischen Typen.)

Von

J. DUMAS und J. S. STASS.

(Ann. de chim. Fevr. 1840.)

(Schluss der S. 291 abgebrochenen Abhandlung.)

Nach den mitgetheilten Versuchen über die wohl charakterisirten Alkohole wird man noch mit einigem Interesse die minder schlagenden Resultate kennen lernen, welche wir mit Körpern erhalten haben, die zwar in gewissen Fällen ebenfalls als Alkohole functioniren, sich aber in einigen Beziehungen von diesen unterscheiden.

Wirkung des Kalihydrats auf das Glycerin.

Wenn die Formel des Glycerins $C_6H_{16}O_6$ ist und man dasselbe als zur Gruppe der Alkohole gehörig betrachtet, so liess sich annehmen, dass es unter dem Einflusse der Alkalien H_4 verlieren und O_2 aufnehmen und eine Säure bilden werde, die durch die Formel $C_6H_{12}O_8$ dargestellt würde. In der That, wenn man Glycerin mit Kali behandelt, so tritt eine reichliche Wasserstoffentwickelung ein, aber statt der einen Säure $C_6H_{12}O_8$ bilden sich zwei, nämlich:

Essigsäure	$C_4H_8O_4$
und Ameisensäure	$C_2H_4O_4$
	$C_6H_{12}O_8$.

Digitized by Google

Dieses merkwürdige Zerfallen konnte durch kein Mittel verhindert werden. Indessen wäre es wohl möglich, dass dasselbe unter günstigen Umständen verhütet und die Glycerinsäure $C_6 H_{12} O_8$ erzeugt werden könnte, die wir zu erhalten suchten.

Die Wirkung des Kali's auf das Glycerin geht schon bei sehr niedriger Temperatur vor sich. Es ist kaum nöthig, den Kolben mit dem Gemenge zu erhitzen. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas ist fast rein.

Der Rückstand von der Reaction ist vollkommen weiss. Mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, giebt er eine saure Flüssigkeit, die den charakteristischen Geruch der Essigsäure besitzt. Durch Ammoniak neutralisirt, giebt sie mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen reichlichen Niederschlag. Als die abfiltrirte Flüssigkeit, um sie vom essigsauren Silberoxyd zu befreien, zum Sieden gebracht wurde, gab sie einen reichlichen Absatz von metallischem Silber.

Wirkung des Kali's auf den Essiggeist.

Die Analogie zwischen Alkohol und Essiggeist, welche die Untersuchungen des Hrn. Kane, wenigstens in gewissen Beziehungen, nachgewiesen haben, mussten uns natürlich darauf führen, die Wirkung des Kali's auf denselben zu studiren. Da die neuen Versuche von Persoz über diesen Gegenstand ein besonderes Verfahren kennen gelehrt haben, um in solchen Fällen auf den Essiggeist zu wirken, so haben wir diese Reaction mit besonderer Sorgfalt studirt.

Wir brachten in eine tubulirte Retorte Stücke des Gemenges von Kalihydrat und Kalk. Durch den Tubulus wurde der ausgezogene Hals einer kleinern Retorte, welche Essiggeist enthielt, bis auf den Boden der grössern Retorte eingeführt. Eine U förmig gebogene, kalt gehaltene Röhre erlaubte, die flüchtigen Producte aufzusammeln. Die Gase wurden in Wasser geleitet.

Nachdem diese Einrichtungen getroffen waren, wurde das Kali erhitzt und die Dämpfe des Essiggeistes sehr langsam nach Verhältniss der Gasentwickelung eingeleitet. Nachdem mehr als 60 Gr. Essiggeist auf diese Weise zersetzt worden waren, fand sich keine Spur einer Flüssigkeit in der U förmigen Röhre. Die Menge des entwickelten Gases war sehr gross. Das Kali, welches im Anfange gelb geworden war, fand sich zuletzt weiss,

mit einigen grauen kohligen Flecken, an den Puncten, welche den Boden der Retorte berührten. In Wasser zerrührt und mit Schwefelsäure angesäuert, gab dieses Kali blos eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure. Diese war nicht blos das wesentliche, sondern in der That das einzige saure Product der Reaction.

Das entwickelte Gas war Sumpfgas, verunreinigt mit einigen Procenten Wasserstoffgas.

Da die eudiometrische Analyse, ungeachtet aller Sorgfalt, keine völlig genauen Resultate gegeben hatte, so suchten wir uns durch directe Versuche von der Natur des Gases zu überzeugen. Mit Chlor gab es nichts am zerstreuten Lichte, aber wie das Gas der essigsauren Salze mit Chlor behandelt, verwandelte es sich in den Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$. Es ist also erwiesen, dass der Essiggeist, wie Hr. Persoz gesehen hat, sich unter dem Einflusse der Alkalihydrate in Kohlensäure und Sumpfgas verwandelt. Die folgende Formel scheint die Reaction des Essiggeistes am besten darzustellen:

$$\begin{matrix} C_4 H_8, H_4 \\ H_4 O_2 \end{matrix}$$ entsprechend dem Alkohol u. der Essigsäure:

$$\begin{matrix} C_4 H_8, H_4 \\ O_2 \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} C_4 H_8, O_2 \\ O_2. \end{matrix}$$

In diesem Falle erzeugt $C_2 O_2$ unter Einwirkung des Kali's, indem es durch H_4 ersetzt wird, das Sumpfgas $C_4 H_8, H_8$.

Durch Behandlung mit doppelt chromsauren Kali wird das Aceton in Essigsäure verwandelt, was sich erklärt durch Ersetzung von H_4 und $C_2 O_2$ durch O_4. Diese Reaction ist durch ihre Reinheit ausgezeichnet. Es bildet sich keine Spur von Ameisensäure, sondern blos Kohlensäure und viele Essigsäure. Wenn der Essiggeist sich wie ein gewöhnlicher Alkohol verhielte, so würde er, von dem Atomgewichte ausgehend, welches Hr. Kane angenommen hat, $C_6 H_{12} O_2$, mit Kali die Säure $C_6 H_8 O_4$ gegeben haben, welche einige Analogie mit der Milchsäure besässe. Da die Wirkungsweise des Kali's auf diese Körper ganz eigenthümlich ist, so scheint es, dass die Constitution des Essiggeistes wesentlich von der der Alkohole verschieden ist, worüber weitere Erfahrungen entscheiden müssen.

Digitized by Google

Wirkung des Kali's auf das Aldehyd.

Zersetzt man Aldehydammoniak durch Phosphorsäure und leitet die Dämpfe auf das in einer Retorte enthaltene und vorher in einer Röhre erhitzte Gemenge von Kali und Kalk, so sieht man das letztere sogleich braun werden. Es entwickelt sich eine reichliche Menge Wasserstoffgas und bald entfärbt sich die Masse vollständig.

Wenn das Kali nachher mit etwas überschüssiger Schwefelsäure destillirt wird, so erhält man eine grosse Menge reiner Essigsäure, welche offenbar das einzige Product der Reaction ist. Diese erfolgt also durch die Zersetzung von 2 At. Wasser, wobei $C_4 H_8 O_2$ zu $C_4 H_6 O_4$ wird, oder durch die Zersetzung von 1 At. Wasser, indem $C_4 H_8 O_2$ H_2 verliert und O aufnimmt, um $C_4 H_6 O_3$ zu bilden, welches mit dem Kali verbunden bleibt.

Das Aldehyd verhält sich also genau wie das Bittermandelöl, zu welchem es mehr als eine Beziehung hat. Es zeigt nicht das Verhalten des Chlorals, denn es hätte Ameisensäure und Sumpfgas, oder Kohlensäure und ein Gemenge von Wasserstoff und Sumpfgas geben müssen.

Wirkung des Kalihydrats auf einige zusammengesetzte Aetherarten.

Da diese Wirkung bisher immer mit in Wasser oder Alkohol gelöstem Kali versucht worden ist, so hielten wir für nöthig, einige Aetherarten der Einwirkung des Kalihydrats unter den angegebenen Bedingungen zu unterwerfen.

Oxaläther. Bringt man denselben auf den Boden einer Röhre und bringt einige Stückchen Kalikalk hinein, so verschwindet er sogleich. Die Masse erhitzt sich und bei der geringsten Einwirkung des Feuers entwickelt sich Wasserstoffgas in Menge. Der Rückstand, mit Schwefelsäure angefeuchtet, giebt bei der Destillation Essigsäure. Uebrigens enthält er keine Kleesäure, die bei der Reaction vollständig in Kohlensäure verwandelt wird.

Alle diese Erscheinungen erklären sich ohne Schwierigkeit, wenn man annimmt, dass der Oxaläther durch das Kalihydrat in kleesaures Kali und Alkohol zersetzt wird, der mit dem Kali verbunden bleibt. Diese beiden Verbindungen rea-

Digitized by Google

giren dann, als ob sie einzeln vorhanden wären, wobei die eine kohlensaures Kali, die andere essigsaures Kali und Wasserstoffgas liefert.

Essigäther. Er wird vom Kalikalk unter lebhafter Wärmeentwickelung absorbirt. Erhöht man die Temperatur, so entwickelt sich Wasserstoffgas in Menge und es bleibt, wie sich erwarten liess, essigsaures Kali zurück.

Benzoëäther. Er wird unter Erhitzung von Kali absorbirt und die Zersetzung ist fast augenblicklich. Das Alkali bräunt sich ein wenig, aber diese Färbung verschwindet, wenn man die Temperatur erhöht und sich Wasserstoffgas entwickelt. Der Rückstand besteht aus benzoësaurem und essigsaurem Kali.

Jodwasserstoffäther. Der Aether wurde auf den Boden einer Röhre gebracht, mit einigen Glasstückchen bedeckt, auf diese das Gemenge von Kali und Kalk geschüttet und der Dampf des Aethers auf das erhitzte Alkali geleitet. Es entwickelte sich ölbildendes Gas, das gänzlich von Chlor absorbirt wurde, und es blieb Jodkalium zurück.

Diese merkwürdige Reaction erklärt sich gleich gut nach der alten Aethertheorie, wie nach der Aethyltheorie, nach folgenden Formeln:

$$C_4H_8\ J_2H_2 + KO = C_4H_8 + KJ_2 + H_2O,$$
$$C_4H_{10}J_2 + KO = C_4H_8 + KJ_2 + H_2O.$$

Man könnte fragen, weshalb sich kein Aether bei dieser Reaction bilde. Die Aethyltheorie würde seine Bildung sehr wahrscheinlich machen, nach folgender Formel:

$$C_4H_{10}J_2 + KO = C_4H_{10}O + KJ_2;$$

es bildet sich indessen nur das gewöhnliche Doppeltkohlenwasserstoffgas.

Wirkung des Chlors auf den Jodwasserstoffäther.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit eine sehr interessante Erfahrung mittheilen, die bei der Erörterung der Aethertheorie beachtet zu werden verdient. Wenn man einen Strom von trocknem Chlorgas in der Kälte in Jodwasserstoffäther leitet, so schlägt sich sogleich Jod nieder, welches allmählig zu Chlorjod wird, und es entwickelt sich Chlorwasserstoffäther, der leicht gesammelt und erkannt werden kann.

Digitized by Google

Diese Erfahrung lässt sich sehr gut nach der Aethyltheorie erklären, denn man hat:

$$C_4H_{10}J_2 + Cl_2 = C_4H_{10}Cl_2 + J_2.$$

Der Jodwasserstoffäther verhält sich genau wie das Jodkalium, mit welchem die Aethyltheorie ihn vergleicht. Nach der alten Theorie würde man haben:

$$C_4H_8, H_2J_2 + Cl_2 = C_4H_8, H_2Cl_2 + J_2,$$

was ebenfalls den gewöhnlichen Verwandtschaften entsprechend wäre.

Wenn man aber den Jodwasserstoffäther als $\begin{matrix} C_4H_{10} \\ J_2 \end{matrix}$ betrachtet, indem man annimmt, dass das Jod 2 Vol. Wasserstoff des Typus C_4H_{12} ersetze, so ist die Wirkung des Chlors nicht so leicht zu begreifen. Nimmt man an, dass C_4H_{12} und $\begin{matrix} C_4H_{10} \\ J_2 \end{matrix}$ zu dem nämlichen Typus gehören, so sollte man erwarten, dass der letztere dem Chlor neue Aeq. Wasserstoff abtreten und allmählig

$$\begin{matrix} C_4H_8 \\ J_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_4H_6 \\ J_2 \\ Cl_4 \end{matrix} \text{ u. s. w.}$$

bilden werde, was nicht der Fall ist. Die Substitution von Chlor gegen Wasserstoff trat erst ein, nachdem das Jod durch Chlor ersetzt worden war.

Chlorwasserstoffäther. Wenn man auf den Boden einer Retorte, welche das Gemenge von Kali und Kalk enthält und gelinde erwärmt worden ist, den Dampf von Chlorwasserstoffäther treten lässt, so entwickelt sich reines ölbildendes Gas und Wasserdampf. Es erzeugt sich Chlorkalium.

Dieser Versuch ist so leicht ausführbar, dass er gewiss das beste Mittel darbietet, um sich ganz reines ölbildendes Gas zu verschaffen. Das auf diese Weise erhaltene ölbildende Gas verschwindet gänzlich bei Zutritt von Chlor unter Bildung von holländischer Flüssigkeit. Die Reaction wird dargestellt durch:

$$C_4H_{10}Cl_2 + KO = C_4H_8 + KCl_2 + H_2O.$$

Bringt man in eine gebogene Glocke 1 Vol. Chlorwasserstoffäther und 2 Vol. Ammoniak und erhitzt die Glocke mit einer Spirituslampe, so setzt sich bald an den Wänden eine grosse Menge Salmiak ab. Nach beendigter Wirkung bleibt überschüssiges Ammoniak und ölbildendes Gas zurück. Man be-

merkt nicht den geringsten Kohleabsatz. Es ist schwer, den ganzen Aether zu zersetzen, die letzten Spuren widerstehen sehr lange.

Es ist klar, dass die dem vorhergehenden Falle analoge Reaction dargestellt wird durch die Formel:

$$C_4H_{10}Cl_2 + N_2H_6 = C_4H_8 + Cl_2H_2N_2H_6.$$

Boullay, der Vater, hatte vor langer Zeit reinen Chlorwasserstoffäther und flüssiges Ammoniak zusammengebracht. Der ganze Aether war verschwunden. Als wir das Gefäss untersuchten, das seit etwa 20 Jahren sich selbst überlassen worden war, fanden wir eine grosse Menge Salmiak und nichts, was auf die Vermuthung führen konnte, dass sich ein äthersaures Salz gebildet habe. Die Flüssigkeit, gesättigt und der Destillation unterworfen, gab kein alkoholisches Product. Es ist wahrscheinlich, dass sich Aether gebildet hatte, der uns seiner Flüchtigkeit wegen entging. Wir erwarteten Alkohol zu finden und haben deshalb versäumt, die Sättigung des Ammoniaküberschusses in verschlossenen Gefässen vorzunehmen.

Aether. Der Schwefeläther konnte, durch die Einwirkung des Kali's, Essigsäure durch Zersetzung von Wasser und Wasserstoffentwickelung erzeugen. Dieses Mittel, die Aequivalenz der wasserfreien Essigsäure und des Aethers nachzuweisen, verdiente versucht zu werden.

Indem wir Aetherdampf durch eine mit Kalikalk gefüllte Röhre leiteten, erhielten wir ein Gas, das sich leicht als ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sumpfgas erkennen liess. Das Kali war in kohlensaures Kali umgewandelt, ohne Spuren von essigsaurem oder ameisensaurem.

Man sieht hieraus, dass, wenn der Aether sich in Essigsäure verwandelt, diess bei einer Temperatur geschieht, welche der, wobei die Essigsäure zersetzt wird, so nahe liegt, dass die beiden Reactionen zusammenfallen.

Es gelang uns indessen, die Beziehung des Aethers zur Essigsäure ausser Zweifel zu setzen, indem wir Aether mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali destillirten. Es entwickelte sich aus dem Gemenge eine grosse Menge einer Säure, die sich leicht als Essigsäure erkennen liess. Sie wurde nach der Rectification in Silbersalz verwandelt, das folgende Zusammensetzung zeigte:

Digitized by Google

0,500 gaben 0,323 Silber,
0,721 gaben 0,122 Wasser und 0,380 Kohlensäure.
Diese Zahlen geben:

		Ber.
Kohlenstoff	14,58	14,60
Wasserstoff	1,87	1,78
Sauerstoff	18,95	19,00
Silber	64,60	64,54.

Wirkung des Kalihydrats auf die Methylenätherarten.

Methylenessigäther. Wenn man in essigsaures Methylen gepulverten Kalikalk bringt, so erfolgt eine überaus heftige explosionsähnliche Zersetzung. Es bleibt ein Gemenge von essigsaurem und ameisensaurem Kali zurück und es entwickelt sich Wasserstoffgas.

Chlorwasserstoffmethylenäther. Die leichte Zersetzung des Chlorwasserstoffäthers in ölbildendes Gas und Chlorkalium liess uns hoffen, dass wir durch die Einwirkung des Kali's auf den Chlorwasserstoffmethylenäther das Methylen erhalten würden. Diess war jedoch nicht der Fall. Es erzeugt sich Wasserstoffgas und ameisensaures Kali, das, indem es sich selbst zersetzt, kohlensaures Kali hinterlässt. Die Hauptreaction lässt sich folgendermaassen darstellen:

$$C_4 H_6 Cl_2 + KO + H_2 O_2 = C_2 H_2 O_3 + K Cl_2 + H_8.$$

Es war nicht ohne Interesse, diese Aequivalenz zwischen den sonst so weit von einander stehenden Körpern

$$C_2 H_6 Cl_2$$
$$C_2 H_2 O_3$$

nachgewiesen zu haben.

Methylenäther. Dieses Resultat lässt voraussehen, was geschehen wird, wenn man einen Strom von reinem Methylenäther der Wirkung des Kali's unterwirft.

Der Aether verschwindet und wird durch reines Wasserstoffgas ersetzt. Das Kali wird in ameisensaures Kali und darauf in kohlensaures verwandelt. Es ist klar, dass die äquivalenten Formeln

$$C_2 H_6 O$$
$$C_2 H_2 O_3$$

dieses Resultat erklären, das nichts Auffallendes haben würde,

Digitized by Google

wenn der gewöhnliche Aether unter gleichen Umständen Essigsäure erzeugt hätte.

Wirkung des Alkohols auf den wasserfreien Baryt.

Man sollte erwarten, dass das Barythydrat mit den Dämpfen von Alkohol ganz ähnliche Erscheinungen, wie die vorhergehenden, und mit wasserfreiem Baryt analoge Producte geben würde. Indessen ist die Wirkung nicht so einfach, als sie es im ersten Augenblicke zu sein scheint.

Lässt man Alkohol über erhitzten Baryt streichen, so erhält man immer wenigstens drei verschiedene Gase, ölbildendes Gas, Sumpfgas und Wasserstoffgas; ausserdem bildeten sich kohlensaurer Baryt und Barythydrat.

Um die Gegenwart von ölbildendem Gase in dem Gemenge nachzuweisen, braucht man es nur über Quecksilber mit rauchender Schwefelsäure zusammenzubringen, die in kurzer Zeit etwa $\frac{4}{10}$ vom Volumen des Gases, besonders bei gelinder Wärme, absorbirt.

Bringt man ferner zu dem Gase ein gleiches Volumen trocknes Chlor, so erzeugt sich im Dunkeln holländische Flüssigkeit in hinreichender Menge, um sie mit Bestimmtheit zu erkennen. Schüttelt man den Rückstand mit Kali, um das Chlor zu entfernen, so findet man ebenfalls, dass etwa $\frac{4}{10}$ des Gases verschwunden sind. Die erhaltene holländische Flüssigkeit wurde der Analyse unterworfen.

0,538 gaben 0,176 Wasser, 0,449 Kohlensäure.

Kohlenstoff	23,0
Wasserstoff	3,6
Chlor	73,4
	100,0.

Die Chemiker, welche mit den Versuchen des Herrn **Regnault** bekannt sind, werden sich nicht wundern, zu sehen, dass bei den nothwendig in kleinerem Maassstabe angestellten Versuchen das analysirte Product eine kleine Menge Chlor absorbirt und folglich einige Spuren von Wasserstoff verloren hat.

Es ist demnach erwiesen, dass das durch Einwirkung des Baryts auf Alkohol erhaltene Gas etwa $\frac{4}{10}$ seines Volumens wahres ölbildendes Gas enthält.

Digitized by Google

Nach Entfernung dieses ölbildenden Gases enthielt das Gemenge noch ein kohlehaltiges Gas, das wir als Sumpfgas, wie das aus den essigsauren Salzen erhaltene, aber gemengt mit vielem freien Wasserstoffgas, zu erkennen glaubten. Es ist bekanntlich sehr schwierig, solche Gemenge zu analysiren; da aber durch die Wirkung des Chlors auf das Sumpfgas ein besonderes Product, der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_4$, gebildet wird, so giebt die Bildung desselben ein sicheres Mittel ab, um zu entdecken, ob ein Gasgemenge Sumpfgas enthält oder nicht.

Es wurde deshalb das aus Alkohol mittelst Baryt erhaltene Gas mit einem gleichen Volumen Chlor gemengt und das Gemenge im Dunkeln stehen gelassen, bis die Bildung der holländischen Flüssigkeit vollendet war. Der Rückstand wurde mit Kali gewaschen und in eine Flasche gebracht, die mit einer andern, dreimal so grossen, in Verbindung gesetzt wurde, welche mit Chlor angefüllt war. Nach Verlauf von 12 Stunden hatte sich am zerstreuten Lichte eine beträchtliche Menge einer ölartigen Flüssigkeit gebildet, von dem Ansehen des Chlorkohlenstoffes $C_2 Cl_8$.

0,651 dieses Oeles gaben 0,198 Kohlensäure und 0,005 Wasser;

0,787 gaben 0,230 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:

	1)	2)
Kohlenstoff	8,4	8,0
Wasserstoff	0,08	
Chlor	91,6	
	100,0.	

Man kann also die Gegenwart von Sumpfgas unter den Producten der Zersetzung des Alkohols durch Baryt nicht bezweifeln.

Die eudiometrische Analyse zeigt übrigens, dass das Gemenge ausser dem ölbildenden Gase und Sumpfgase eine ziemliche Menge freies Wasserstoffgas und wahrscheinlich Kohlenoxydgas enthält.

In einer Versuchsreihe wurde wasserfreier Alkohol über wasserfreien Baryt geleitet, der sich in einer heissen Röhre

befand, und das Gas, welches sich während des Durchganges erzeugte, aufgesammelt. Die Analysen gaben:

	1)	2)	3)	4)
Angewandtes Gas	31	29	36	29
Sauerstoff	108	92	111	102
Rückstand v. d. Detonation	80	65,5	81	75,5
— v. Kali	45	30	40	42,5.
Angewandtes Gas	100	100	100	100
Kohlenstoff	113	122	113	113
Wasserstoff	180	182	166	182.

Als der ganze Alkohol über den Baryt gegangen war, fuhren wir fort zu erhitzen und erhielten von Neuem Gas, welches bei der eudiometrischen Analyse lieferte:

	5)	6)
Angewandtes Gas	30	28,5
Sauerstoff	98,5	96,5
Rückstand v. d. Detonation	72,5	71,5
— vom Kali	38	38.
Angewandtes Gas	100	100
Kohlenstoff	113	115
Wasserstoff	173	178.

Diese Analysen beweisen deutlich, dass das unter den einen wie unter den andern Umständen erzeugte Gas in keinem Falle die Zusammensetzung des Sumpfgases hat.

Wenn man annimmt, dass das Gasgemenge nichts anderes als ölbildendes Gas, Sumpfgas und Wasserstoff enthält, so könnte man die Mengen dieser Gase berechnen. Es ist jedoch nicht hinreichend bewiesen, dass das Ganze kein Kohlenoxydgas enthält.

Man sieht aus dem Vorstehenden, dass sich bei der Einwirkung des wasserfreien Baryts auf Alkohol bei höherer Temperatur drei deutlich verschiedene Reactionen zeigen. Bei der einen scheint sich der Alkohol in Wasser, das sich mit dem Baryt verbindet, und ölbildendes Gas zu zerlegen, das entweicht; die zweite, welche mit der übereinstimmt, die das Kali hervorbringt, besteht darin, dass das erzeugte Barythydrat auf eine andere Portion Alkohol wirkt, wobei sich Wasserstoffgas und Essigsäure erzeugen, welche letztere zurückbleibt; die dritte end-

lich besteht in der Zersetzung des essigsauren Baryts selbst und in der davon herrührenden Entwickelung von Sumpfgas.

Das so verschiedene Verhalten einiger Alkohol- und Methylenverbindungen zeigt, wie vorsichtig man sein muss, wenn es darauf ankommt, von einzeln stehenden Thatsachen Schlüsse zu Gunsten einer der Theorien zu ziehen, welche gegenwärtig in der organischen Chemie herrschen.

So wird z. B. die Analogie zwischen folgenden Verbindungen

$$C_{20}H_{32}, H_2Cl_2$$
$$C_4H_8, H_2Cl_2$$
$$C_2H_4, H_2Cl_2$$

inniger als je, wenn man sieht, wie die Reaction des nämlichen Körpers auf diese drei Producte durch unmerkliche Abstufungen modificirt ist. Man weiss, dass das erste derselben durch die Basen zersetzt und $C_{20}H_{32}$ frei wird und dass man es direct durch die Einwirkung der Salzsäure auf diese Körper wieder erzeugen kann; dass das zweite ebenfalls durch Basen zersetzbar ist, wobei C_4H_8 frei wird, dass es aber nicht direct wieder erzeugt werden kann; dass das dritte endlich ebenfalls nicht direct erhalten werden kann und durch die Basen nicht so zersetzbar ist, dass C_2H_4 frei würde.

Die erste Thatsache scheint der Aetherintheorie günstig, die zweite widerspricht ihr nicht, die dritte dagegen unterstützt die Aethyltheorie.

In der That ist es im Sinne der Aethyltheorie leicht zu erklären, weshalb das Kali kein Methylen aus dem Chlorwasserstoff-Methylen entwickelt, wenn man weiss, dass das Kali C_2H_6O in Ameisensäure verwandelt. Es ist leicht vorauszusehen, dass es dieselbe Wirkung auf $C_2H_6Cl_2$ hervorbringen und dasselbe zuvor in C_2H_6O verwandeln wird, eben so wie irgend ein anderes Chlorür durch die Wirkung eines Alkali in das entsprechende Oxyd verwandelt wird.

In der Kohlenwasserstofftheorie dagegen könnte man, auf etwas verschiedene Eigenschaften gestützt, sagen:

dass $C_{20}H_{32}$ frei, aber nicht als Hydrat $C_{20}H_{32}, H_2O$ oder $C_{20}H_{32}, H_4O_2$ existiren könne,

Digitized by Google

dass C_4H_8 frei, sowohl für sich als im Hydratzustande C_4H_8, H_2O oder C_4H_8, H_4O_2 existiren könne,

dass C_2H_4 endlich nicht frei, sondern blos als Hydrat C_2H_4, H_2O und C_2H_4, H_4O_2 existire.

Diese Umstände würden in allen drei Fällen die angegebenen Eigenthümlichkeiten erklären und diese Anomalien von einfachen Stabilitätsverhältnissen abhängig machen.

Es handelt sich natürlich hier nicht darum, über die eine oder die andere der beiden Theorien abzuurtheilen oder sie mit neuen Gründen zu stützen. Wir wollen blos zeigen, wie sehr die nämliche Wirkung sich modificirt, wenn man sie auf drei oder mehrere Körper anwendet, die ohne Zweifel sehr analog sind oder doch Verschiedenheiten von der Art zeigen, wie sie auch zwischen den ähnlichsten Metallen vorkommen.

Scheuen wir uns deshalb nicht, auf diesem Wege der vergleichenden Chemie weiter zu gehen, da er allein allen diesen einzelnen Thatsachen Interesse giebt und da er allein durch die Verknüpfung zwischen denselben zu wahrhaft allgemeinen Ansichten führen kann, die sich auf die feste Grundlage einer zugleich ausgebreiteten und gründlichen Erfahrung stützen.

Es geht aus der Verkettung der untersuchten Thatsachen hervor, dass die meisten Alkohole, ja dass alle wahren Alkohole eine ihnen äquivalente Säure erzeugen können. Man geht nicht zu weit, wenn man behauptet, dass ohne Zweifel viele Säuren zu Alkoholen gehören, die wir bald entdecken würden, wenn wir eine Säure in ihren Alkohol umzuwandeln wüssten, wie wir den Alkohol in seine Säure verwandeln können.

Wir beabsichtigen nicht, hier alle Verbindungen aufzuzählen, in welche sich ein Alkohol oder eine gegebene Säure umwandeln können, wir wollen blos die Verknüpfung zeigen, welche zwischen den wichtigsten derselben stattfindet. Die Chemiker werden bei der blossen Ansicht der Tabelle die daraus sich ergebenden Eigenthümlichkeiten wahrnehmen, so wie die Beziehungen, welche sie zwischen gewissen Verbindungen und einfachen Körpern feststellt, die eine gleiche Rolle in Reactionen spielen, welche man von einem allgemeinen Gesichtspuncte aus betrachten muss; sie werden endlich die häufigen Isomerien bemerken, welche man zwischen den Körpern des Alkoholtypus

Digitized by Google

und denen des Aldehydtypus, zwischen denen des ölbildenden Gases und des Benzins u. s. w. zu erwarten hat.

Ein hoffnungsvoller junger Chemiker, welchen ein früher Tod seinen Freunden und der Wissenschaft entrissen hat, Herr Delalande, hatte es übernommen, diese Untersuchungen über die den Alkoholen nahestehenden Körper fortzusetzen. Er hatte entdeckt, dass der Campher mit dem Kali eine neue, sehr merkwürdige Säure durch blosse Wasseraufnahme bildet, wobei $C_{20}H_{32}O_2$ zu $C_{20}H_{36}O_4$ wird. Seine Arbeit, welche einen neuen Weg für solche Untersuchungen eröffnet, wird nächstens erscheinen.

Digitized by Google

Reihe der	1. MECHAN. TYPUS. Alkohol-typus.	1. MECHAN. TYPUS. Essigsäure-typus.	2. MECHAN. TYPUS. Aether-typus.	2. MECHAN. TYPUS. Aldehyd-typus.	2. MECHAN. TYPUS. Säuretypus.	3. MECHAN. TYPUS. Typ. d. öl-bild. Gas.	3. MECHAN. TYPUS. Benzin-typus.	3. MECHAN. TYPUS. Aceton-typus.
Kohlensäure.	$C_2H_4O_2$.	C_2O_4.	C_2H_2O.	C_2O_2.	—	C_2.	—	—
Kleesäure.	$C_2H_6O_2$.	$C_2H_2O_4$	C_2H_4O.	$C_2H_2O_2$	C_2O_3.	C_2H_2.	H_2.	C_1O.
Ameisensäure.	$C_2H_8O_2$.	$C_2H_4O_4$.	C_2H_6O.	$C_2H_4O_2$	$C_2H_2O_3$.	C_2H_4.	H_4	C_1OH_2.
Essigsäure.	$C_4H_{12}O_2$.	$C_4H_8O_4$.	$C_4H_{10}O$.	$C_4H_8O_2$	$C_4H_6O_3$.	C_4H_8.	C_2H_8.	C_3OH_6.
Buttersäure	$C_8H_{16}O_2$.	$C_8H_{12}O_4$.	$C_8H_{14}O$.	$C_8H_{12}O_2$.	$C_8H_{10}O_3$.	C_8H_{12}.	C_6H_{12}.	C_7OH_{10}.
ac. lightique?	$C_8H_{20}O_2$.	$C_8H_{16}O_4$.	$C_8H_{18}O$	$C_8H_{16}O_2$.	$C_8H_{14}O_3$.	C_8H_{16}.	C_6H_{16}.	C_7OH_{14}.
Phocensäure.	$C_{10}H_{20}O_2$	$C_{10}H_{16}O_4$	$C_{10}H_{18}O$.	$C_{10}H_{16}O_2$	$C_{10}H_{14}O_3$	$C_{10}H_{16}$.	C_8H_{16}.	C_9OH_{14}.
ac. fuselique?	$C_{10}H_{24}O_2$.	$C_{10}H_{20}O_4$	$C_{10}H_{22}O$.	$C_{10}H_{20}O_2$	$C_{10}H_{18}O_3$	$C_{10}H_{20}$.	C_8H_{20}.	C_9OH_{18}.
— —	$C_{12}H_{20}O_2$.	$C_{12}H_{16}O_4$	$C_{12}H_{18}O$.	$C_{12}H_{16}O_2$	$C_{12}H_{14}O_3$	$C_{12}H_{16}$.	$C_{10}H_{16}$.	$C_{11}OH_{14}$.
Capronsäure.	$C_{12}H_{24}O_2$.	$C_{12}H_{20}O_4$	$C_{12}H_{22}O$.	$C_{12}H_{20}O_2$	$C_{12}H_{18}O_3$	$C_{12}H_{20}$.	$C_{10}H_{20}$.	$C_{11}OH_{18}$.
Benzoësäure.	$C_{14}H_{16}O_2$.	$C_{14}H_{12}O_4$	$C_{14}H_{14}O$.	$C_{14}H_{12}O_2$	$C_{14}H_{10}O_3$	$C_{14}H_{12}$	$C_{12}H_{12}$.	$C_{13}OH_{10}$.
Zimmtsäure.	$C_{18}H_{20}O_2$.	$C_{18}H_{16}O_4$	$C_{18}H_{18}O$.	$C_{18}H_{16}O_2$	$C_{18}H_{14}O_3$	$C_{18}H_{16}$	$C_{16}H_{16}$.	$C_{17}OH_{14}$.
Naphtalinsäure.	$C_{20}H_{20}O_2$.	$C_{20}H_{16}O_4$	$C_{20}H_{18}O$.	$C_{20}H_{16}O_2$	$C_{20}H_{14}O_3$	$C_{20}H_{16}$.	$C_{18}H_{16}$.	$C_{19}OH_{14}$.
Camphersäure.	$C_{20}H_{32}O_2$.	$C_{20}H_{28}O_4$	$C_{20}H_{30}O$.	$C_{20}H_{28}O_2$	$C_{20}H_{26}O_3$	$C_{20}H_{28}$.	$C_{18}H_{28}$.	$C_{19}OH_{26}$.
ac. thérébique.	$C_{20}H_{36}O_2$.	$C_{20}H_{32}O_4$	$C_{20}H_{34}O$.	$C_{20}H_{32}O_2$	$C_{20}H_{30}O_3$	$C_{20}H_{32}$.	$C_{18}H_{32}$.	$C_{19}OH_{30}$.
— *pipéritique.*	$C_{20}H_{40}O_2$.	$C_{20}H_{36}O_4$	$C_{20}H_{38}O$.	$C_{20}H_{36}O_2$	$C_{20}H_{34}O_3$	$C_{20}H_{36}$	$C_{18}H_{36}$.	$C_{19}OH_{32}$.
— *cétique.*	$C_{32}H_{68}O_2$.	$C_{32}H_{64}O_4$	$C_{32}H_{66}O$.	$C_{32}H_{64}O_2$	$C_{32}H_{62}O_3$	$C_{32}H_{64}$.	$C_{30}H_{64}$.	$C_{31}OH_{62}$.
— *cédrique.*	$C_{32}H_{52}O_2$.	$C_{32}H_{48}O_4$	$C_{32}H_{50}O$.	$C_{32}H_{48}O_2$	$C_{32}H_{46}O_3$	$C_{32}H_{48}$.	$C_{30}H_{48}$.	$C_{31}OH_{46}$.

Digitized by Google

Anhang.

Unter dem Titel „*Dritte Abhandlung über die chemischen Typen*" ist in den *Ann. de chimie Mai 1840* die Abhandlung von Dumas und Péligot über die Carbovinate, die Carbomethylate u. s. w. erschienen, welche wir bereits im 13. Bd. S. 369 d. J. mitgetheilt haben. Nur der Schluss ist in der neuen Publication weiter ausgeführt und lautet wie folgt:

Es ist hinreichend bekannt, dass man die zusammengesetzten Aetherarten der Sauerstoffsäuren als eben so viele vom Alkohol abgeleitete Verbindungen betrachten kann. So hat man z. B. für den Kohlensäureäther

$C_4H_{10}O, H_2O$ Alkohol

$C_4H_{10}O, H_2O$ Kohlensäureäther.
O

Wir wollen uns hier nicht dabei aufhalten, eine Meinung im Detail auseinanderzusetzen, welche in der Wissenschaft bereits Platz ergriffen hat.

Aber es ist nicht eben so leicht, die besonderen Beziehungen vorauszusehen zwischen den hier beschriebenen Verbindungen und Körpern, welche auf den ersten Anblick sehr davon verschieden zu sein scheinen. Wenn man sich indessen erinnert, dass der Holzgeist den Formylverbindungen entspricht und dass der Alkohol dieselben Verbindungen erzeugt, indem er sich zerlegt, so darf man voraussetzen, dass die Verbindungen des Holzgeistes ihrerseits durch Complication zur Alkoholreihe zurückkehren werden. Wenn man dieses Princip anzuwenden versucht, so entdeckt man interessante Beziehungen, welche häufig nützlich werden können und welche künftig, wenigstens in einigen Beziehungen, durch den Versuch geprüft werden können.

Folgende Tabelle enthält die hauptsächlichsten Verbindungen, welche die vier Reihen, des Alkohols, der Essigsäure, der Ameisensäure und der Kohlensäure, mit einander verknüpfen.

C_2H_8, C_2H_8 8 Vol. Sumpfgas;

$\left.\begin{matrix} C_2H_8, C_2H_6 \\ O \end{matrix}\right\}$ 4 Vol. Sumpfgas und 2 Vol. Methyläther;

$\left.\begin{matrix} C_2H_8, C_2H_4 \\ O_2 \end{matrix}\right\}$ 4 Vol. Alkohol;

Digitized by Google

$\left.\begin{matrix} C_2H_8, C_2H_4 \\ S_2 \end{matrix}\right\}$ 4 Vol. Mercaptan;

$\left.\begin{matrix} C_2H_8, C_2H_2 \\ O_3 \end{matrix}\right\}$ dem Ammoniakaldehyd entsprechende Verbindung;

$\left.\begin{matrix} C_2H_8, C_2H_2 \\ O_2 \\ Ad \end{matrix}\right\}$ Ammoniakaldehyd;

C_2H_8, C_2O_4 Essigsäurehydrat;

$\left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ Cl_6 \end{matrix}\right\} C_2O_4$ Chloressigsäure;

$\left.\begin{matrix} C_2H_6 \\ O \end{matrix}\right\} C_2O_4$ Carbomethylensäure;

$\left.\begin{matrix} C_2H_6 \\ O \end{matrix}\right\} C_2S_4$ Sulfocarbomethylensäure;

$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ O_2 \end{matrix}\right\} C_2O_4$ 1 Vol. Formylaldehyd und Kohlensäure;

$\left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ O_3 \end{matrix}\right\} C_2O_4$ 2 Vol. Ameisensäure und 4 Kohlensäure;

C_2O_4, C_2O_4 8 Vol. Kohlensäure.

Die Carbomethylensäure gehört also zu dem nämlichen Typus wie Alkohol, Essigsäure, Chloressigsäure. Ihre leichte Erzeugung giebt die Hoffnung, dass es künftig gelingen werde, die beiden letzten Säuren durch directe Verbindung der Kohlensäure mit Chloroform oder Sumpfgas zu erzeugen. Diess sind Untersuchungen, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen und deren Resultat entscheiden wird, ob die versuchten Zusammenstellungen gegründet sind.

Was die Verdichtung anlangt, welche das Sumpfgas durch Aufnahme von Sauerstoff, um Alkohol zu bilden, erleiden muss, so wie die Expansion, welche in Folge der Ersetzung des ganzen Wasserstoffgehaltes beim Uebergange in Kohlensäure eintreten muss, so wird diese Frage später erörtert werden.

Digitized by Google

XXXVIII.

Ueber die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure.

Von

Dr. FRANZ SCHULZE in Eldena.

Die Bestimmung der Phosphorsäure bei agronomischen Untersuchungen, wie bei Analysen von Ackererden, Mergeln, Modern, Pflanzenaschen u. s. w., hatte bisher besonders darum so grosse Schwierigkeiten, weil wir in den angeführten Fällen derselben in ihren Verbindungen mit Kalkerde, Magnesia, Eisenoxyd und Thonerde zugleich begegnen. Eine leichte und sichere Methode ihrer Auffindung und quantitativen Bestimmung ist um so wichtiger, je bedeutender die Rolle, die sie nach unserer Ueberzeugung für die Ernährung der Pflanzen spielt. Die Methode, die ich hierdurch der öffentlichen Beurtheilung übergebe, gründet sich hauptsächlich auf folgende Beobachtungen. Die phosphorsaure Kalkerde und die phosphorsaure Magnesia sind in Essigsäure löslich, dagegen das phosphorsaure Eisenoxyd und die phosphorsaure Thonerde in derselben Säure unlöslich. Aus einer Auflösung von phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Magnesia in Essigsäure wird durch Zusatz einer hinreichenden Menge einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd oder essigsaurer Thonerde, die Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde vollständig gefällt. — In dem mit Salzsäure bereiteten sauren Extract der Ackererden haben wir gewöhnlich viel mehr Eisenoxyd und Thonerde, als der Quantität der Phosphorsäure entspricht. Wenn wir daher aus dem sauren Extract, nachdem alles Eisen auf die höchste Oxydationsstufe gebracht, die Säure durch Ammoniak übersättigt und so Eisenoxyd, Thonerde und die phosphorsauren Verbindungen gefällt, so wird bei nachherigem Zusatz von überschüssiger Essigsäure und nach Erwärmung des Gemenges sämmtliche Phosphorsäure, mit Eisenoxyd und Thonerde verbunden, ungelöst bleiben, während alles Uebrige sich auflöst.

Es möchte wohl für den angeführten und ähnliche Fälle keine leichtere Methode zur Auffindung der Phosphorsäure geben. Durch das verschiedene Verhalten des phosphorsauren Eisenoxydes und der phosphorsauren Thonerde zu einer Kali-

Digitized by Google

auflösung ist die Möglichkeit gegeben, die quantitative Bestimmung vollständig zu machen, vorausgesetzt, dass über die Zusammensetzung jener Verbindungen das Nähere ermittelt sein wird.

Der momentane Mangel einer genauen Wage verhinderte mich, diese so nothwendige Ergänzung der vorliegenden Mittheilung beizufügen; ich hoffe jedoch, sie recht bald nachliefern zu können. Die Unauflöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxydes und die Auflöslichkeit des entsprechenden Oxydulsalzes, im frischgefällten Zustande beider, in Essigsäure giebt ferner ein vortreffliches Mittel an die Hand, beide Oxydationsstufen von einander zu trennen. Man braucht ja nur die Auflösung derselben in Salzsäure mit der geeigneten Quantität einer Auflösung von phosphorsaurem Natron zu mengen, Essigsäure und Ammoniak in den geeigneten Verhältnissen hinzuzusetzen, zu filtriren (Alles natürlich mit den gewöhnlichen, die höhere Oxydation des Oxyduls verhindernden Vorsichtsmaassregeln) und, nachdem das Eisen in der filtrirten Flüssigkeit in phosphorsaures Eisenoxyd umgewandelt, seine Quantität mit der auf dem Filter befindlichen zu vergleichen.

Bei der Analyse von Pflanzenaschen begegnen uns mancherlei Fälle, wo man von den obigen Principien Gebrauch machen kann. Behandeln wir z. B. die Asche von Weizenkörnern mit Salzsäure oder Salpetersäure, so löst sich darin Alles auf, ausser einer kleinen Quantität Kieselerde. Wird die Auflösung erst mit Ammoniak und dann mit Essigsäure übersättigt, so bleibt eine kleine Menge eines flockigen weissen Körpers ungelöst, der die Gesammtmenge der Thonerde und des Eisenoxydes aus der Asche, an Phosphorsäure gebunden, enthalten muss. Durch Oxalsäure lässt sich die kleine Quantität Kalk, und durch Ammoniak der Hauptbestandtheil der Asche, nämlich die phosphorsaure Magnesia, abscheiden, worauf die Auffindung der übrigen Bestandtheile, namentlich der Alkalien, keine Schwierigkeiten mehr hat.

Will man erfahren, ob die Phosphorsäure in einem Mergel, einer Ackererde u. s. w. an Kalkerde, Magnesia, Eisenoxyd, Eisenoxydul oder Thonerde gebunden ist, so ist diess nach der Behandlung mit stärkeren Säuren nicht mehr möglich, weil hierdurch zugleich anderweitiges überschüssiges Eisenoxyd

Digitized by Google

und Thonerde in die Auflösung kommen, und es bleibt alsdann auch nur der Weg übrig, das zu untersuchende Gemenge gleich von vorn herein mit Essigsäure zu behandeln, wodurch die beabsichtigte Trennung möglich wird.

Es dringt sich uns bei der Betrachtung der Thatsache, dass sich das Eisenoxyd so sehr leicht der Phosphorsäure aus ihren aufgelösten Verbindungen bemächtigt, von selbst die Frage auf, ob nicht in einem an Eisenoxyd reichen Boden der von praktischen Landwirthen vielfach constatirte grössere Consum des animalischen Düngers, sich zum Theil aus dem Verschwinden oder vielmehr Unbrauchbarwerden der Phosphorsäure als eines Hauptbestandtheiles des Düngers erklären lässt?

XXXIX.

Ueber die Theorie des Fruchtwechsels.

Vom

Collegienrathe und Prof. Dr. FRIEDR. SCHMALZ.

Da, so lange als Ackerbau getrieben worden ist, der Bau des Getreides im Allgemeinen der Hauptpunct war, um welchen herum sich die Landwirthschaft drehte, viele Landwirthe die Meinung hegten, das der Ackerbau ohne eine verhältnissmässig grosse Menge Getreidekörner und Stroh nicht bestehen könne, das Getreide aber nur flache und nicht weit auslaufende Wurzeln und nur ein geringes, bald abfallendes Blattvermögen hat, folglich gar keine Nahrung aus dem Untergrunde und nur wenig aus der Atmosphäre ziehen kann, so ist es ja natürlich, dass die Ackerkrume um so mehr entkräftet werden musste, je mehr Getreideernten unmittelbar nach einander von ihr genommen wurden und je weniger sie, im Verhältniss der Ernten, die sie gab, Ersatzdünger wieder erhielt.

Aber die Landwirthe lernten nach und nach ausser dem Getreide auch andere Gewächse kennen, anbauen und benutzen, z. B. Erbsen, Wicken, Linsen, Bohnen, Klee, Luzerne, Esparsette, Rüben verschiedener Art, Rübsen, Raps, Kartoffeln und dergleichen mehr. Diese Gewächse haben alle unter gleichen klimatischen und ähnlichen Bodenverhältnissen ein mehr oder

minder grösseres Blattvermögen als das Getreide, und die meisten zugleich ein tief gehendes, bedeutenderes Wurzelvermögen als die Cerealien; es ist daher leicht erklärlich, dass sie um so mehr Nahrung aus der Atmosphäre und aus dem Untergrunde, daher um so weniger im Verhältniss der Ernten, die sie geben, aus den oberen Schichten des Ackerbodens, aus der sogenannten Krume, ziehen, je grösser ihr Blattvermögen ist und je tiefer ihr bedeutendes Wurzelvermögen in den Untergrund geht.

Da nun überdiess viele von diesen Gewächsen auch dann, wenn sie abgeerntet werden, dennoch der Ackerkrume in den abgefallenen Blättern, in den Stoppeln und Wurzelstöcken und dergl. manches zurücklassen, woraus wieder Pflanzennahrung wird, so ist es wieder leicht erklärlich, dass während des Anbaues blätterreicher und tief wurzelnder Gewächse die Ackerkrume nicht nur nicht ärmer, sondern oft sogar reicher an pflanzennährenden Stoffen wird.

Es befördern aber auch die dicht stehenden blätterreichen Gewächse die chemischen Zersetzungen und Umwandlungen der in der Ackerkrume befindlichen organischen Stoffe, indem sie eine die Wärme und die Feuchtigkeit zusammenhaltende Decke bilden, die zugleich grösstentheils das Verflüchtigen der Gasarten, die beim Zersetzen organischer Stoffe frei werden, so verhindert, dass sie leicht vom feuchten Boden angezogen werden können. — Jeder aufmerksame praktische Landwirth weiss es, dass nach dicht stehenden Erbsen und Wicken die Ackerkrume auf eine eigenthümliche Art ungemein locker erscheint, zugleich auch einen eigenthümlichen Geruch besitzt und dass viel darauf ankommt, wenn rasch nach dem Abmähen der dicht stehenden Erbsen und Wicken die Ackerkrume gut umgewandt und so früh wie möglich mit einem andern Gewächs besäet wird. — Je rascher dieses Umpflügen stattfand, je rascher darauf der früher dicht mit Erbsen bestandene Acker mit Winterroggen besäet wurde, desto rascher lief dieser auf, desto mehr bestaudete er sich und desto reichere Ernten gab er den übrigen Umständen gemäss.

Mehrere von den blätterreichen und tief wurzelnden Gewächsen verlangen für ihr vollkommenes Gedeihen eine bedeutende künstliche Auflockerung, wodurch die Ackerkrume überhaupt thätiger und nicht allein für das eben angebaute Gewächs,

sondern auch für das nächstfolgende vorbereitet wird. So wird nicht allein für Rüben, Kartoffeln und dergl. der Boden vor dem Anbau dieser Gewächse gut durch öfteres Pflügen und Eggen aufgelockert, sondern derselbe auch zwischen den in Reihen angebauten Pflanzen behackt und nach Befinden behäufelt. Auch selbst bei der Ernte wird der Boden noch mehrere Male gepflügt und beeggt, um z. B. möglichst alle Kartoffelknollen zu gewinnen.

Ob nun gleich mehrere dieser Gewächse, wie z. B. Erbsen, Bohnen, Linsen, Kartoffeln, Rüben u. dergl., Nahrung für Menschen geben und die meisten der genannten, eben so gut wie die Getreidekörner, zur Bereitung des Bieres, Branntweins u. s. w. benutzt werden, so hegten doch viele, sonst recht verständige Landwirthe ein gewisses Vorurtheil für den möglichst ausgedehnten Getreidebau; sie meinten, wenn nicht in jeder Landwirthschaft wenigstens die Hälfte der vorhandenen Ackerfläche mit Getreide bestellt wird, so könne weder diese Wirthschaft noch der Staat bestehen; denn die Menschen brauchten Brod, darum könne Getreide immer abgesetzt werden, und die Wirthschaft müsse auch sogar das Getreidestroh zu ihrem Bestehen haben. Da nun, wie oben gesagt, die Getreidepflanzen mit ihren flach gehenden Wurzeln und weil sie nur ein geringes Blattvermögen besitzen, der Ackerkrume das meiste, was sie brauchen, entziehen, aber diejenigen nützlichen Gewächse, welche tief gehende Wurzeln und ein grosses Blattvermögen besitzen, nicht allein der Ackerkrume wenig oder nichts entziehen, wohl gar sie noch reicher zurücklassen als sie war, als diese Gewächse angebaut wurden, so kam es wohl ganz natürlich, dass man darauf verfiel, abwechselnd Getreide und solche Gewächse anzubauen, die mehr die Atmosphäre und den Untergrund als die Ackerkrume in Anspruch nehmen; es kommt nur dabei darauf an, eine richtige Wahl hinsichtlich der Folge der anzubauenden Gewächse in der Beziehung zu treffen, dass immer möglichst gut bei dem Anbau des einen Gewächses der Boden für das darauf folgende vorbereitet wird; denn hierdurch ist nicht nur an und für sich ein um so besseres Gedeihen zu erwarten, sondern es wird auch dadurch Arbeit erspart. — Wenn ich z. B. Gerste nach Winterroggen baue, so muss ich für sie den Boden nach Befinden 2 oder 3 Male pflügen lassen; baue

Digitized by Google

Ich aber Gerste nach Kartoffeln, so brauche ich in vielen Fällen den Acker nur ein Mal mit dem Pfluge, oder wohl gar mit einem guten Exstirpator ein Mal oberflächlich bearbeiten zu lassen. Aber die Bearbeitung, welche dem Boden um der angebauten Kartoffeln willen zu Theil wird, kommt nicht allein der darauf folgenden Gerste, sondern auch dem mit ihr zugleich ausgesäeten Klee zu Gute. Ueberhaupt wird der Acker in der Regel für den Klee nie eigends bearbeitet und dieser ist darum in gewisser Hinsicht als ein Nebenproduct anzusehen.

Wenn nun aber die tief wurzelnden und blätterreichen Gewächse, die wir anbauen, in edle Thiere verfüttert werden und diese uns einen guten Ertrag gewähren, so ziehen wir einen mehrfachen Gewinn, denn wir gewinnen als ein Nebenproduct ganz umsonst einen kräftigen Dünger für unsere Ackerkrume, womit sie nicht allein Ersatz für das, was sie an die darauf angebauten Gewächse gab, zurück erhält, sondern auch reicher an pflanzennährenden Stoffen werden kann. Je fruchtbarer aber auf diese Weise die Ackerkrume gemacht wird oder an und für sich schon ist, ein desto grösseres Wurzel- und Blattvermögen können und werden die darauf angebauten Pflanzen erlangen und dann um so mehr den Untergrund und die Atmosphäre in Anspruch nehmen, wodurch die Ackerkrume und auch unsere Casse nur gewinnen können.

Es kommt also vorzüglich auf einen Wechselanbau zwischen flach wurzelnden blätterarmen Gewächsen und tief wurzelnden blätterreichen an. Bestehen wir nicht darauf, den grössten Theil oder die Hälfte unserer Ackerfläche mit Getreide zu bebauen, so brauchen wir auch um so weniger ängstlich auf den Fruchtwechsel zu sehen.

Dass blätterreiche, tief wurzelnde Gewächse viele Jahre nach einander einen hohen Ertrag geben können, davon giebt unter anderen die Luzerne einen sehr schlagenden Beweis. Auf ihr günstigem Boden giebt Luzerne 15 Jahre ununterbrochen einen hohen Ertrag, der bis zu 80 Ctr. Heu vom preuss. Morgen steigt.

Ich kenne Felder, die seit länger als 40 Jahren selten etwas anderes als Kartoffeln trugen und fortwährend einen hohen Ertrag gaben, sobald sie nur von Zeit zu Zeit Dünger erhielten.

Digitized by Google

Bei Zeitz in Sachsen weiss ich von einem Stück Acker, das 20 Jahre lang fast nichts als Hanf (*Cannabis sativa*) trug, der immerfort eine ziemliche Länge hatte.

Aber den kräftigsten Beweis, dass tief wurzelnde blätterreiche Gewächse ohne allen Wechsel dauernd einen hohen Ertrag, und zwar ohne unsre Beihülfe, geben können, geben wohl unsere Wälder. — Ein preuss. Morgen hundertjähriger Kieferwald giebt, wenn er gehörig bestanden war, 60 und auch wohl mehrere Klaftern Holz; diess beträgt 6480 Cubikfuss. Rechnen wir den Cubikfuss trocknes Kiefernholz zu 50 Pfund, so beträgt die ganze Holzmasse, die ein preuss. Morgen gut bestandener 100jähriger Kieferwald giebt, 324000 Pfd. Berücksichtigen wir hierbei nur die bedeutende Menge kohlensaures Kali, welches in dieser Holzmasse vorhanden ist, so werden wir gleich darauf geführt, dass diess wohl mittelst der tief gehenden Pfahlwurzel, der es an ihren Spitzen nicht an weit auslaufenden Seitenwurzeln fehlt, aus dem Untergrunde herbeigeschafft wird. Gewöhnlich ist die Bodenkrume, worauf Kiefern angebaut werden oder ein Kieferwald lange schon besteht, nichts weniger als humusreich; es ist gewöhnlich ein leichter Sandboden, aus dessen oberen Schichten leicht lösliche Stoffe, wie z. B. Kalisalze, leicht ausgelaugt und in den Untergrund geführt werden. Vergleichen wir aber diesen Boden, worauf schon lange ein Kieferwald stand, mit dem Sandboden, den wir in der Nähe des Waldes finden, so werden wir uns leicht überzeugen, dass der Waldboden viel reicher an organischen Stoffen durch abgefallene Nadeln, Aeste u. s. w. geworden ist. Es ist darum nicht allein die Holzmasse, die von den tief gehenden Wurzeln aus dem Untergrunde und von den Blättern aus der Atmosphäre herbeigeschafft wurde, sondern wir müssen hierzu auch noch das rechnen, um was die Bodenkrume an organischen Stoffen bereichert wurde.

Mit der sogenannten grünen Düngung, deren Vortheile schon vor 2000 Jahren die Römer kannten, kann die Bodenkrume um so mehr mit pflanzennährenden Stoffen bereichert werden, je mehr die für diesen Zweck angebauten Gewächse mit ihren Wurzeln in die Tiefe dringen und je grösser ihr Blattvermögen ist. Darum eignet sich hierzu mit am besten die Lupine.

Digitized by Google

Wenn, wie es in der Gegend um Lützen häufig geschieht, unter den Hafer Wicken und unter Gerste Linsen gesäet werden und beides einen höhern Ertrag giebt, als wenn jedes für sich allein gesäet wird, so liegt diess hauptsächlich darin, dass die Wicken und die Linsen das meiste, was sie bedürfen, mit ihren Blättern und Stengeln um so leichter aus der Atmosphäre ziehen können, da sie sich an die Hafer- oder an die Gerstenhalme anhalten und aufrecht erhalten können; stehen sie aber allein, ohne diese Stützen, so legen sie ihre Stengel übereinander weg, wodurch der Einfluss der Atmosphäre geschmälert wird. Aus eben dem Grunde können die an Hafer oder Gerste angelehnten Wicken- und Linsenpflanzen um so vollkommener blühen, die Blüthen sich um so vollkommener befruchten und die Körner um so vollkommener auswachsen und reifen. Die Ackerkrume wird aber durch die blätterreichen Wicken- und Linsenpflanzen feuchter gehalten und überhaupt das Verflüchtigen ihrer dampf- und gasförmigen Stoffe vermindert, was sowohl diesen Pflanzen selbst, als auch dem Hafer und der Gerste, so wie auch wohl der Ackerkrume zu Gute kommt.

Dagegen können manche Gewächse anderen, zwischen welchen sie wachsen, sehr nachtheilig werden, und zwar aus mehr als einer Ursache. Wenn z. B. in einem trocknen Sommer die gesäete Gerste entweder nicht eher, als bis es durchdringend regnet, keimen, oder die Pflänzchen in ihrer ersten Lebensperiode aus Mangel an Feuchtigkeit nicht rasch vorwärts kommen können, während dem aber der Hedrich (*Raphanum raphanistrum*) rasch aufläuft und sich ein bedeutendes Blattvermögen verschafft, so wird durch ihn der Gerste der freie Zutritt der Luft und des Lichtes versperrt und sie so unterdrückt; aber es entzieht auch der früher als die Gerste vorhandene Hedrich jener die eben im Boden vorräthigen leicht löslichen Stoffe, was der Gerste um so nachtheiliger sein muss, je weniger fruchtbar die Ackerkrume ist. So nimmt auch die früher sich mit ihren Wurzeln ausbreitende Ackerdistel dem Hafer die Nahrung weg.

So glaube ich gezeigt zu haben, worauf hauptsächlich die Vortheile, die der Fruchtwechsel dem Landwirthe und Gärtner gewährt, begründet sind, [illegible] dass wir nicht mit **Macaire**,

Digitized by Google

Decandolle und Reum zu viel Gewicht auf die Wurzelaussonderungen einiger Pflanzen legen dürfen.

Wir haben bis jetzt überhaupt zu wenig darauf Rücksicht genommen, dass die Pflanzen nicht blos mit ihren Wurzeln aus den obersten Schichten des Bodens, sondern auch viele mit ihren tief gehenden Wurzeln aus dem Untergrunde und alle mit ihren Blättern und grünen saftigen Stengeln aus der Luft ihre Nahrung einziehen. Wenn wir diess mehr berücksichtigen, der Landwirth nicht mehr sein Heil in einer grossen Getreide*aussaat* sucht, sondern hauptsächlich solche Gewächse anbaut, die mit einem grossen Blattvermögen das bis jetzt noch unbesteuerte Gemeingut, nämlich die Atmosphäre, möglichst in Anspruch nehmen und zugleich mit tief gehenden Wurzeln Schätze aus dem Untergrunde holen, die seit Jahrhunderten unten liegen oder uns vom Regen- und Schneewasser aus der Bodenkrume entführt wurden und noch fortwährend entführt werden; so werden wir auf derselben Fläche, die wir jetzt durch den Ackerbau benutzen, eine viel grössere Menge menschlicher und thierischer Nahrung und auch anderer Bedürfnisse gewinnen, als diess uns bei der ausgedehnten Getreideaussaat möglich ist.

So kann z. B. Sachsen jetzt noch nicht selbst so viel menschliche Nahrung auf seiner Bodenfläche gewinnen, als es nöthig hat, denn es muss eine bedeutende Menge Getreide und Vieh aus dem Auslande holen; bei dem von mir vorgeschlagenen Ackerbausysteme würde dieses schöne Land auf kleineren Flächen, als es jetzt dem Getreidebau widmet, mehlhaltige Körner und ausserdem auch noch mehrere andere Stärkemehl liefernde Gewächse, z. B. Erbsen, Bohnen, Linsen, Wicken, Kartoffeln u. dergl. mehr gewinnen und mit einer grossen Masse Futter eine viel grössere Anzahl Thiere ernähren können.

In zwei kleinen Schriften habe ich meine Ansichten über diese Angelegenheit mehr entwickelt. Die eine: „*Theorie des Pflanzenbaues*" ist bereits erschienen; die zweite: „*Anleitung zur Kenntniss und Anwendung eines neuen Ackerbausystemes*" wird nächstens erscheinen.

Digitized by Google

LX.

Ersetzung des Kuhmistes beim Reinigen der Kattune.

Die Kattunfabricanten Mercer und Blyte bei Manchester ersetzen den Kuhkoth durch phosphorsaure und arseniksaure Salze *), oder, der Wohlfeilheit wegen, durch phosphorsaures Natron und phosphorsauren Kalk. Kestner-Rigau fabricirt letztere Salze unter dem Namen *sel pour bousage*, und mehrere Mühlhausner Fabricanten stellten Versuche über die Anwendung derselben an, worüber Hr. Eduard Schwarz am 29. April 1840 der *Societé industrielle* Bericht erstattete. Es geht aus denselben hervor, dass dieses Salz den Kuhkoth ganz oder theilweise ersetzen kann und bei Befestigung von Eisenbeizen selbst Vorzüge vor ihm hat. Bei dem Gebrauche nimmt man auf 1 Kilogr. dieses Salzes 10 Liter Wasser, rührt aber von Zeit zu Zeit, da der phosphorsaure Kalk sich nicht auflöst. Man hat zwei Kufen mit Walzen, die so gestellt sind, dass stets 12—15 Meter Zeug eingetaucht sind und das Zeug mit einer Schnelligkeit von 25 Meter in der Minute durch die Kufen geht. Die erste Kufe fasst 2500 Liter und wird mit 25 Liter der Auflösung ($2\frac{1}{2}$ Kilogr. Salz) versehen. Je nachdem die Arbeit fortgeht, setzt man mehr Auflösung zu, und zwar 1 Liter auf 3—5 Stück von 50 Meter.

Bei stark gebeizten Zeugen ist das Wasser siedend, bei schwächer gebeizten weniger heiss, bei Violet und Rosa noch weniger. Nach dem Durchgange durch die erste Kufe wäscht man die Zeuge.

Die zweite Kufe fasst 1250 Liter und erhält 10 Liter Salzlösung und 10 Liter Gallertlösung von 15° Beaume. Zu dieser Kufe setzt man auf 15—20 Stück noch 1 Liter Salz- und 1 Liter Gallertlösung, erhält die Flüssigkeit siedend und lässt die Stoffe 20—30 Minuten darin, worauf man sie wäscht. Sie sind dann zum Färben fertig. Man kann 500—1000 Stück durchnehmen, ehe die Kufe erneuert werden muss.

---

*) Letztere möchten wegen ihrer giftigen Eigenschaften wohl wenig zu empfehlen sein.

Digitized by Google

In England soll man jetzt die Gallerte weglassen und durch etwas Kuhkoth ersetzen, den man sowohl zum ersten als zum zweiten Bade setzt. Das Violet schien bei Behandlung mit diesem Salze noch schöner zu werden als im Kuhmistbade. Das Kilogr. dieses Salzes kostet in Mühlhausen 1 Franken.

(Unserer Meinung nach erreicht man denselben Zweck durch boraxsaures Natron, da auch die boraxsaure Thonerde die Eigenschaft hat, die Farbstofftheile des Krapps mit vortheilhafter Nüancirung des Farbetons aufzunehmen. Uebrigens kann man die Wirkung des Kuhkothes nur darin suchen, dass schleimige Theile desselben von der Thonerde absorbirt werden und dadurch die auf den Zeugen sitzende Thonerde, welche immer noch eine kleine Menge Essigsäure enthält, vor der Einwirkung der beim Reinigen in Wasser aufgelösten sauren Thonerdeverbindung geschützt wird.

Gewiss würde sehr verdünntes Ammoniak eine ähnliche, wenn auch nicht so vortheilhafte Wirkung als der Kuhmist, hervorbringen, weil dadurch auch die auf dem Zeuge noch sizzende saure Thonerdeverbindung zersetzt würde, wodurch die in letzterer Verbindung enthaltene Thonerde gleichfalls, aber nur mechanisch, auf dem Zeuge niedergeschlagen würde. Zugleich aber würde auch die Verbindung von überbasisch-essigsaurer Thonerde, welche noch auf dem Zeuge haftet und welche die eigenthümliche Beize ist, zersetzt werden, und in diesem Falle würde der Farbeton in dem nachherigen Bade nicht so gut ausfallen, da die reine Thonerde eine grosse Anziehung zu den braunen gallertartigen Theilen des Krapps hat, während sie diese Eigenschaft weit weniger hat, wenn noch etwas Essigsäure an sie gebunden ist. Die auf dem Zeuge mechanisch sitzenden Thonerdetheile würden im ersten Falle dem Krappbade viel Farbstoff entziehen und abfallen. Durch die Anwendung des phosphorsauren Natrons wird das leicht lösliche essigsaure Thonerdesalz so zersetzt, dass die Essigsäure durch das Natron ihre saure Eigenschaft und somit ihre Auflösungskraft auf die übrige Thonerde verliert, während die Phosphorsäure mit den Thonerdetheilen eine Verbindung eingeht, die wenig Neigung hat, sich mit der schon mit Thonerde verbundenen Faser zu vereinigen. Würde übrigens diess auch geschehen, so hätte selbst diese Verbindung noch die Eigenschaft,

Digitized by Google

sich in dem Krappbade schön roth zu färben. Gallertsäure, die man wohlfeil aus Rüben und anderen Pflanzenkörpern erhalten kann, würde nach unsrer Ansicht den Kuhkoth ebenfalls ersetzen, was sich wohl eines Versuches verlohnte.)

(Leuchs's polytechn. Zeitung.)

XLI.

Analysen einiger bituminösen Substanzen.

Von

BOUSSINGAULT.

(Im Auszuge aus den *Ann. de chim. Avril 1840.*)

Klebriges Bitumen von Bechelbronn (Niederrhein).

Die Destillation dieser Substanz im Oelbade bei 230° liefert ein gelbes Oel, welches alle Eigenschaften des Petroléns darbietet.

Dieses gab bei der Analyse mit Kupferoxyd:

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	88,6	88,2	88,2
Wasserstoff	12,3	12,5	12,7
	100,9	100,7	100,9.

Natürliches Bitumen (bitume vierge) von Bechelbronn.

Es quillt an der Oberfläche einer Wiese in der Nähe der Fabrik. Sein Geruch ist aromatisch, es ist braun, seine Consistenz weniger fest als die des Bitumens, welches aus dem Sande gewonnen wird. Es hinterliess beim Verbrennen keinen Rückstand. Bei der Analyse wurde ein Sauerstoffstrom angewandt.

Kohlenstoff	88,3
Wasserstoff	11,1
Stickstoff	1,1
	100,5.

Da das Bitumen wahrscheinlich etwas Sauerstoff enthält, so fällt der Ueberschuss höher als 0,50 aus.

Digitized by Google

Flüssiges Bitumen, Steinöl von Hatten (Niederrhein).

Es kam bei einem Bohrversuche zu Tage. Es ist sehr flüssig, dunkelbraun, der Geruch angenehm, dem des Petroleums ähnlich. Es verbrennt ohne Rückstand. Die Analyse, mit Sauerstoff vollendet, gab:

Kohlenstoff	88,7
Wasserstoff	12,6
Stickstoff	0,4
	101,70.

Fester Asphalt von Coxitambo bei Cuenca in Peru.

Die Analyse wurde mit Hülfe eines Sauerstoffstromes ausgeführt, der Asphalt wurde auf einem Platinbleche in die Verbrennungsröhre gebracht, um das Gewicht der Asche bestimmen zu können. Nach Abzug der Asche wurde erhalten:

Kohlenstoff	88,63	88,70
Wasserstoff	9,69	9,68
Stickstoff und Sauerstoff	1,68	1,62
	100,00	100,00.

Nach der gewöhnlichen Methode analysirt, gab derselbe Asphalt nie mehr als 76 p.C. Kohlenstoff.

XLII.

Manganquelle bei Nürnberg.

Vom Rechenberg bei Nürnberg bis in die Lauferthorgärten läuft ein Wassercanal, in Felsen gehauen, in welchem sich bei der Reparatur von 1840 eine ungeheure Menge Manganoxydhydrat im reinsten Zustande abgesetzt hatte. Das Wasser der Quelle enthält dieses als doppelt-kohlensaures Manganoxydulhydrat aufgelöst und setzt es bei der Berührung der Luft nach und nach ab, indem das Oxydul zu Oxyd und die Kohlensäure frei wird.

(Leuchs's polytechn. Zeitung.)

Digitized by Google

Literatur.

Die Galvanoplastik oder das Verfahren, cohärentes Kupfer in Platten oder nach sonst gegebenen Formen unmittelbar aus Kupferauflösungen auf galvanischem Wege zu produciren. Von Dr. M. H. Jacobi, k. russ. Hofrathe etc. Mit 1 Kupfertafel. St. Petersburg, Eggers u. Comp. 1840. 8. 63 S. 1¼ Thlr.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Dr. J. Liebig und Dr. J. C. Poggendorff. 1sten Bandes 4te Liefr. (Aräometer — Bad.) Braunschweig, bei Vieweg. 1840.

Die wichtigsten technisch-chemischen Processe. In anschaulicher Erklärungsweise dargestellt von Dr. C. Schnabel. 1. Theil. Die Metalle und Leichtmetalle. Siegen, in der lithogr. Anstalt von Vorländer. 1840. 64 lithogr. Seiten. 8.

Examen theoriae electrochemico-atomisticae. Scripsit etc. C. A. Weinlig. Lipsiae, L. Voss. 1840. 8. 41 S.

Lehrbuch der theoretischen Chemie etc. Von Dr. C. A. Weinlig. 2. Lfr. Leipzig, bei Voss. 1840.

Handbuch der praktischen Pharmacie. Zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstunterrichte für Aerzte, Apotheker und Droguisten. Von Dr. J. W. Döbereiner, Geh. Hofrath u. Prof. in Jena, und Dr. Franz Döbereiner, Lehrer der Pharmacie und Assistenten an der Universität Halle. 1. Lieferung. Stuttgart 1840, Balz'sche Buchhandlung. (Das Ganze erscheint in ungefähr 6 Liefr. à 12 Gr.)

Neuere Mittheilungen über die Nutzanwendung des Wasserglases etc. Von E. F. Anthon. Prag 1840, gedr. bei J. Spurny. 16 S.

Ueber die Pseudomorphosen im Mineralreiche und verwandte Erscheinungen. Von Dr. G. Landgrebe. Cassel, bei Bohné. 1840.

Digitized by Google

XLIII.

*Wirkung der schwefligen Säure auf die Untersalpetersäure *); Krystalle der Bleikammern; Theorie der Fabrication der Schwefelsäure.*

Von

F. DE LA PROVOSTAYE.

(*Ann. de chim. et de phys. Avril 1840. p. 362.*)

Es sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, um die Theorie der Fabrication der Schwefelsäure aufzuklären. Selbst jetzt sind die Chemiker durchaus noch nicht einig darüber. Da die Hauptschwierigkeit in dem Studium der intermediären Producte zu liegen scheint, so sind sie der Gegenstand einer besondern Untersuchung von Seiten der Herren Clément und Désormes, Gay-Lussac, Henri, Berzelius, Bussy und Gaultier de Claubry geworden. Diese Producte sind auch der Gegenstand vorliegender Arbeit. Es ist daher angemessen, hier mit wenigen Worten die Resultate der früheren Untersuchungen in's Gedächtniss zurückzurufen und anzuführen, was durch dieselben zur Gewissheit gebracht worden ist und was sie noch zu wünschen übrig lassen.

Zur Zeit, als die Abhandlung von Clément und Désormes erschien **), waren die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes noch wenig bekannt. Sie zeigten ganz gut, dass diese Verbindungen eine wichtige Rolle bei der Fabrication der Schwefelsäure spielen, sie irrten sich aber hinsichtlich der Natur der krystallinischen Verbindung, welche sich dabei erzeugt, indem sie dieselbe als aus Schwefelsäure und Stickstoffoxyd bestehend betrachteten. Wird sie durch eine geringe Menge Wasser in einer Atmosphäre von Kohlensäure zersetzt, so giebt sie rothe

---

*) Untersalpetersäure = salpetrige Salpetersäure N_2O_4.

**) *Ann. de chim. T. LIX. 1805.* D. Red.

Digitized by Google

Dämpfe, was sich mit der angenommenen Hypothese nicht vereinigen lässt. Dieser wichtige Versuch rührt von Gay-Lussac her (1816). Dieser Chemiker schloss daraus, dass die Krystalle Schwefelsäure in Verbindung mit salpetriger Säure enthielten. Die Folgerung war nothwendig, weil man damals nur diese Säure zwischen dem Stickstoffoxyd und der Salpetersäure kannte. Uebrigens hielt man sie für einerlei mit den rothen Dämpfen, welche bei der Destillation des trocknen salpetersauren Bleioxyds entstehen, und diese Dämpfe gaben beim Zusammentreffen mit Schwefelsäure bald Krystalle, was dem Anscheine nach die Richtigkeit der aufgestellten Ansichten beweist. Aber kurze Zeit nachher unterschied Dulong die salpetrige Säure von der salpetrigen Salpetersäure, und von da an wurde es zweifelhaft, ob die Krystalle die eine oder die andere enthielten. Der letztere Versuch leitete allgemein auf die Annahme, dass sie Untersalpetersäure enthielten. Später analysirte William Henri *) Krystalle, welche in einer zur Erneuerung der Luft in den Bleikammern dienenden Röhre gefunden wurden. Er fand darin:

wasserfreie Schwefelsäure	68,800
salpetrige Säure	13,073
Wasser	18,927.

Indem er annahm, dass diese Krystalle und die der Bleikammern identisch sind, wurde er hinsichtlich dieser letzteren auf die Formel $N_2O_3, 5SO_3 + 5H_2O$ geleitet. Die angeführten Zahlen stimmen besser mit 6 At. Wasser überein; vielleicht aber glaubte der Verf., dass man bei der Analyse einer Substanz, welche das Wasser so begierig an sich zieht, leicht zu viel erhielte. Etwas später bestätigten Berzelius in seinem *Lehrbüche der Chemie* und Bussy in einer Abhandlung, welche sich im 16. Bande des *Journ. de pharm.* (1830) befindet, die Resultate dieser Analyse hinsichtlich der Natur der Bestandtheile, indem sie einerseits zeigten, dass die Schwefelsäure ein Gemenge von Stickstoffoxyd und Sauerstoff ohne Rückstand absorbire, wenn dasselbe in den Verhältnissen gemacht worden sei, welche angemessen sind, um die salpetrige Säure zu con-

*) *Ann. of Philos. Mai 1826.*

Digitized by Google

stituiren, und einen Rückstand lasse, wenn die Körper nicht in den gehörigen Verhältnissen zusammengebracht würden, und indem sie andrerseits darthaten, dass die flüssige Untersalpetersäure, wenn sie in eine mit concentrirter Schwefelsäure angefüllte Eprouvette gebracht wird, eine Zersetzung in salpetrige Säure, welche absorbirt wird, und in Salpetersäure erleide, welche weisse und stechende Dämpfe ausstösst.

In demselben Jahre analysirte Gaultier de Claubry von Neuem die Krystalle, welche bei der Verbindung der Schwefelsäure und Untersalpetersäure unter dem Einflusse des Wassers entstehen. Er fand darin:

wasserfreie Schwefelsäure	5	At.
salpetrige Säure	2	—
Wasser	4	—

Jedoch gaben seine Zahlen $3\frac{1}{2}$ At. Wasser.

Diess sind, so viel ich weiss, die einzigen Arbeiten, welche über diesen Gegenstand unternommen worden sind. Sie scheinen alle festzustellen, dass die weissen Krystalle Schwefelsäure, salpetrige Säure und Wasser enthalten. Die Mengen bleiben jedoch noch sehr ungewiss, und darüber darf man sich nicht wundern, wie wir in der Folge sehen werden.

Die Ungewissheit hat selbst in Folge der neueren Fortschritte der Wissenschaft noch zugenommen. Bis jetzt konnte man die Verbindung der trocknen schwefligen Säure und der trocknen Untersalpetersäure nicht erzeugen. Es fragt sich, ob diese Verbindung möglich ist. Ich bin geneigt, es zu glauben, wenn man zusammenstellt:

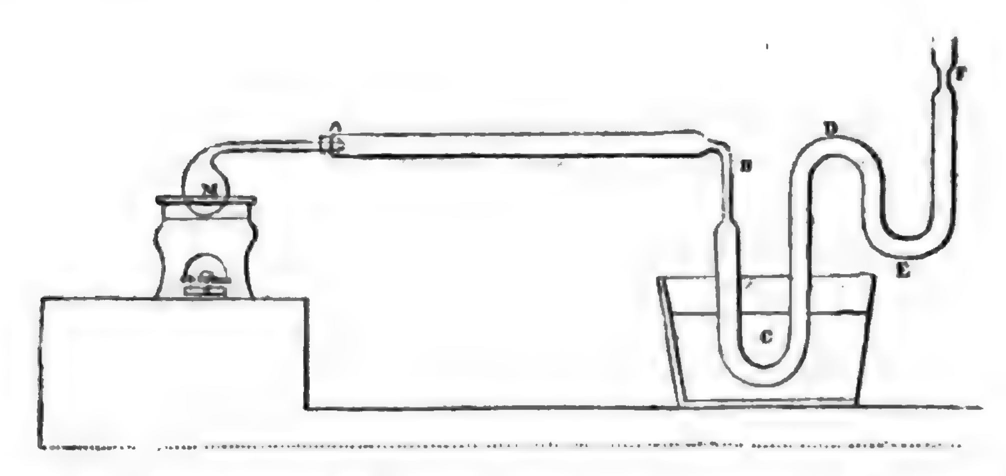
Schwefelsäure	$SO_2 + O$
chlorhaltige Verbindung von Regnault	$SO_2 + Cl_2$
jodhaltige Verbindung	$SO_2 + J_2$
und endlich Stickstoffschwefelsäure von Pelouze	$SO_2 + N_2O_2$.

Dieser Hypothese ist selbst Dumas zugethan.

Ich will hier diese verschiedenen Meinungen erörtern, indem ich mich auf neue Versuche stütze.

Die trockne schweflige Säure reagirt nicht auf die trocknen rothen Dämpfe. Diess ist schon seit langer Zeit bekannt. Aber die Elasticität der Gase ist ein Hinderniss ihrer Vereinigung. Es ist daher sehr nöthig, diese Körper in flüssigem Zustande zusammenzubringen. Folgende Einrichtungen wurden

dabei getroffen. Quecksilber und Schwefelsäure wurden in eine kleine Retorte gebracht, deren Hals in eine Röhre hineinging, welche eine mehr als 1 Meter lange Säule von frisch geglühtem Chlorcalcium enthielt. Das andere Ende dieser Röhre war zwei Mal gekrümmt. Die erste Krümmung C tauchte in ein Frostgemenge, schweflige Säure sollte sich darin verdichten.



Die zweite Krümmung E war bestimmt, flüssige Untersalpetersäure aufzunehmen. Sie war an ihrem Ende ausgezogen und endigte sich in einen kleinen Trichter. Die Untersalpetersäure rührte von der Destillation ganz trocknen salpetersauren Bleioxyds her. Sie wurde ebenfalls in einer wie ein U gekrümmten und in ein Frostgemenge tauchenden Röhre aufgefangen. Nachdem Alles auf diese Weise eingerichtet worden war, wurde die Retorte M entfernt und die Untersalpetersäure in den Trichter F gegossen, bis das Volumen der Flüssigkeit bei E fast dasselbe war, wie das der condensirten schwefligen Säure bei C. Hierauf wurde das Ende B mit dem Löthrohre verschlossen und F ausgezogen. Nachher wurden die beiden Flüssigkeiten gemengt. Die ausgezogene und offene Spitze wurde sogleich in eine mit Quecksilber angefüllte Eprouvette gebracht.

Die beiden Flüssigkeiten reagirten nicht merklich auf einander. Sie wurden wieder gasförmig und begaben sich unter die Glasglocke. Kaum sah man Spuren einer weisslichen festen Substanz, welche an den Wänden der Röhre hing. Daher verbinden sich die beiden völlig trocknen Körper nicht einmal im flüssigen Zustande, wenigstens unter den gewöhnlichen Umständen, mit einander. Wenn man aber die Röhre anfangs bei B und F an der Lampe verschliesst und nachher die beiden Flüssigkeiten mit einander mengt, so werden sie fast auf der Stelle grün und trüben sich. Allmählig beginnt ein geringer

gelblich-weisser Absatz zu erscheinen, welcher 25—26 Stunden immer mehr zunimmt, und während dieser ganzen Zeit ist die Temperatur der Röhre beständig höher als die der umgebenden Körper. Man kann sich durch blosses Berühren davon überzeugen. Ein kleines Thermometer, welches die Röhre nur an einigen Puncten berührt, zeigt einen Unterschied von mehreren Graden an. Ungefähr $\frac{9}{10}$ der Masse gehen in den festen Zustand über. Ueber dem weisslichen Absatze bleibt eine grünliche Flüssigkeit zurück, deren Menge gering ist, wenn die Untersalpetersäure nicht im Ueberschusse vorhanden ist. Beim Oeffnen der Röhre bemerkt man eine zuweilen sehr heftige Erschütterung. Die grüne Flüssigkeit verschwindet unter Verbreitung rother Dämpfe. Aus Vorsicht darf man die Röhre erst nach Verlauf von 3 Tagen öffnen und nachdem man die Krümmung einige Zeit in ein Frostgemenge getaucht hatte. Bei einer der ersten Bereitungen dieser Substanz zersprang die Röhre im Augenblicke, wo sie geöffnet wurde, mit grosser Heftigkeit. Bei zwei anderen Bereitungen zersprang der Apparat von selbst an dem Orte, wohin er gebracht worden war. Ich habe aber Ursache zu glauben, dass in diesen beiden Fällen die Röhre einen Fehler hatte oder nicht hermetisch verschlossen war.

Wir sehen daher, dass die beiden Körper unter dem Einflusse eines starken Druckes, welcher dieselben flüssig erhält, und nach Verlauf einiger Zeit auf einander reagiren können, selbst wenn sie völlig trocken sind. Es entsteht die Frage, was sich bei dieser Reaction bilde. Die Verbindung wird nicht ohne eine vorherige Zersetzung des einen der reagirenden Körper bewirkt. Diess scheint die Bildung der grünlichen Flüssigkeit anzuzeigen, wovon so eben die Rede war. Da es sehr schwierig sein würde, sie zu sammeln, so muss das feste Product untersucht werden. Diese Untersuchung bietet grosse Schwierigkeiten dar, welche alle aus seinem ausserordentlichen Bestreben, Wasser anzuziehen, entstehen. Es ist daher nöthig, die sorgfältigen Vorsichtsmaassregeln umständlich anzugeben, welche angewandt wurden und auch völlig wirksam waren.

Um eine reine, immer gleiche Substanz zu erhalten, muss man dieselbe zuerst schmelzen. Man öffnet die Röhre durch Abbrechen der Spitze. Es erfolgt sogleich eine Explosion, die aber sehr schwach ist, wenn man die angegebenen Vorsichts-

Digitized by Google

maassregeln beobachtet. Man verschliesst das Ende F mit dem Löthrohre und bringt nachher den Apparat in ein Oelbad, dessen Temperatur durch ein oder zwei Thermometer angezeigt wird. Bei ungefähr 120° öffnet man die Röhre von Neuem. Rothe Dämpfe entweichen einige Augenblicke. Sie waren nur eingemengt, denn die Substanz erleidet nicht die geringste Veränderung. Man fährt fort, langsam zu erhitzen, bis die Substanz schmilzt, was bei 217° beginnt. Da der obere Theil des Oelbades eine nicht so hohe Temperatur hat, so schmolz das Ganze erst, als das Thermometer auf dem Boden auf 230° stand. Dieselben Zahlen wurden mehrere Male gefunden, wenn die Temperatur erniedrigt und nachher von Neuem erhöht wurde. Das Uebergehen in den festen Zustand durch Erkalten findet gegen 217° statt. Dieser Punct ist schwieriger zu bestimmen als der Schmelzpunct, weil die Substanz, welche als fester Körper undurchsichtig ist, im flüssigen Zustande durchsichtig wird und selbst lange nach dem Festwerden durchsichtig bleibt, zuweilen bis zu 190°. War der Körper einige Zeit der feuchten Luft ausgesetzt worden, so schmilzt er bei einer niedrigern Temperatur.

Wenn man mit dem Erhitzen fortfährt, so destillirt die Substanz endlich über. Diess geschieht beinahe bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers. Dieser Punct konnte nicht genau bestimmt werden. In allen Fällen destillirt sie über, ohne sich zu verändern, und sie condensirt sich völlig weiss und rein in einer geringen Entfernung von dem erhitzten Theile.

Die Farbe verändert sich schnell mit der Temperatur. Die Substanz ist beim Ueberdestilliren roth, fast wie die flüssige Untersalpetersäure. Gegen 220° oder 230° ist die Flüssigkeit gelb, indem sie dem Brennöle sowohl hinsichtlich ihrer Consistenz als ihres Aussehens ziemlich ähnlich ist. Kurze Zeit nach ihrem Festwerden, wenn sie undurchsichtig wird, nimmt sie eine sehr schöne zeisiggelbe Farbe an. Diese Farbe wird immer blässer und bei einer niedrigen Temperatur zeigt sich der Körper in Gestalt seidenglänzender Buschel von glänzend weisser Farbe. Die Krystallform ist unter dem Mikroskope völlig sichtbar. Im Allgemeinen haben die Krystalle ein desto schöneres Aussehen und desto bessere Umrisse, je schneller das Erkalten erfolgt war. Es scheinen gerade rectanguläre Prismen zu sein.

Digitized by Google

Die Analyse dieses Körpers macht es nöthig, ihn aus einer Röhre in eine andere zu bringen. Diese Operation scheint sehr schwierig zu sein, wenn man jede Absorption von Feuchtigkeit verhindern will. Man erreicht jedoch seinen Zweck auf folgende Weise ohne Mühe. Man schmilzt an der Lampe einen kleinen Theil der Substanz und lässt sie bis in die ausgezogene Spitze der Röhre, worin sie sich befindet, fliessen *). Man bricht nachher die Spitze ab und bringt die Röhre in eine zuvor gewogene, ganz trockne kleine Röhre. Man erwärmt. Die Flüssigkeit fliesst aus einer Röhre in die andere. Wenn der ganze abgesonderte Theil hineingebracht worden ist, so verschliesst man die beiden Röhren an der Lampe, was so schnell geschieht, dass unmöglich etwas absorbirt werden kann. Eine neue Wägung giebt dann das Gewicht der hineingebrachten Substanz. Auf diese Weise verfuhr ich, wenn es nöthig war, ein bestimmtes Gewicht der Substanz anzuwenden.

Die Bestimmung des Schwefelgehaltes geschieht ohne Schwierigkeit. In mit Wasser verdünntes Ammoniak in Ueberschuss taucht man eine Röhre, welche eine bekannte Gewichtsmenge des zu analysirenden Körpers enthält, und bricht die Spitze ab. Die Reaction ist sehr lebhaft. Das Glas wird bedeckt und das Stickstoffoxyd kann allein entweichen. Der Ueberschuss des Ammoniaks wird nachher durch Sieden ausgetrieben. Wenn die Flüssigkeit neutral ist, so fällt man in der Wärme mit Chlorbaryum, wobei man Sorge trägt, nur einen geringen Ueberschuss davon anzuwenden. Die überstehende Flüssigkeit wird filtrirt und der Niederschlag mit siedendem Wasser gewaschen, bis die durch das Filter gehende Flüssigkeit nicht mehr durch Schwefelsäure gefällt wird. Man bringt alsdann diesen Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn noch ein wenig. Der Niederschlag bleibt, nachdem er getrocknet, vom Filter losgemacht und in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt worden ist, völlig weiss. Ich überzeugte mich, dass er kein schwefligsaures Salz enthielt.

---

*) Man kann die Substanz in einer verschlossenen Röhre, wenn sie wasserfrei ist, ohne Gefahr schmelzen und verflüchtigen. Beim Zusetzen von Wasser ist diess nicht der Fall.

Digitized by Google

Das Filter wurde besonders verbrannt und von dem Gesammtgewichte wurde das Gewicht eines Filters, von demselben Papier und derselben Grösse, auf dieselbe Weise verbrannt, abgezogen.

Folgende Zahlen wurden durch dieses Verfahren gefunden.

1) 1,881 Gr. Substanz gaben 3,683 schwefelsauren Baryt, was auf 100 Th. giebt: Schwefel 27,00

2) 0,402 Gr. Substanz gaben 0,798 Gr. schwefelsauren Baryt, was auf 100 Th. giebt: Schwefel 27,36

Mittel der beiden Versuche S = 27,18.

Der Stickstoff wurde auf zweierlei Weise bestimmt, mittelst Zersetzung der Verbindung durch Kupfer oder durch Quecksilber.

Um die Menge des Stickstoffes zu finden, wurde das bei der organischen Analyse gewöhnliche Verfahren angewendet, nur dass das Kupferoxyd fast ganz weggelassen wurde. Auf den Boden einer langen Röhre von grünem Glas wurde reines kohlensaures Bleioxyd in ziemlich beträchtlicher Menge gebracht, auf dieses eine Säule von frisch reducirtem Kupfer von 7 oder 8 Centimeter Länge, nachher eine kleine Röhre, welche eine bekannte Gewichtsmenge von der Substanz enthielt und die man, sobald sie geöffnet ist, mit Kupferspänen überschüttet. Die Mündung wird nach dem Boden der zur Analyse angewandten Röhre gerichtet. Hierauf setzt man ein oder zwei Centimeter Kupferoxyd, zwanzig oder zweiundzwanzig Centimeter Kupfer zu und verschliesst sie mit einem guten durchbohrten Pfropfen, in den eine Röhre mit Chlorcalcium gefügt wird, welche selbst an eine gekrümmte Röhre befestigt ist, die unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke geht. Zuerst wird das kohlensaure Bleioxyd erhitzt, bis das sich entwickelnde Gas völlig vom Kali absorbirt wird. Alsdann wird das Kupfer am vorderen Theile bis zu einer hohen Temperatur erhitzt, nachher am hintern Theile. Die Substanz wird aber so sehr als möglich gegen die Wirkung des Feuers geschützt, bis die Röhre bis zur völligen Rothglühhitze gelangt ist. In diesem Augenblicke bringt man einige kleine Kohlen in einige Entfernung davon, und fast sogleich entwickelt sich das Gas sehr geschwind. Am Ende der Operation giebt man ein stärkeres Feuer und lässt von Neuem Kohlensäure hindurch gehen, bis das Volumen des

Digitized by Google

Gases in der Eprouvette, worin sich eine starke Kaliauflösung befindet, nicht mehr merklich zunimmt.

Von drei Analysen, zur Bestimmung des Stickstoffes dieser Substanz, sind zwei etwas mangelhaft, weil die Kupfersäule nicht lang genug war. Auch hatte ich mich, wenigstens in einem Falle, nicht davon überzeugt, ob Spuren von Stickstoffoxyd zurückblieben. Diese beiden Versuche, deren Details ich nicht gebe, leiteten auf 11 und 11,2 Procent Stickstoff. Nach diesen unvollkommnen Versuchen wurde eine Kupfersäule von 22 Centimeter Länge angewendet und Kupfer in die kleine Röhre hineingebracht. Der dritte Versuch gelang vollkommen. Folgendes sind die erhaltenen Zahlen:

0,624 Gr. Substanz gaben

Stickstoff 63,73 Cubikcentimeter

unter einem Luftdrucke von 0,746 Mm. und bei einer Temperatur von 16°. Nach Anbringung der Correctionen erhält man 58 Cubikcentimeter trocknes Gas bei 0° und einem Luftdrucke von 0,76 Mm. Indem ich die Zahl 0,975 als die Dichtigkeit des Stickstoffes annahm, so gab diese Zahl 11,79 Procent Stickstoff.

Das Wasser wurde durch einen besondern Versuch bestimmt, weil bei dem vorigen, da die Röhre nicht hinreichend trocken war, sich Wasserdämpfe an den kalten Stellen vor der Zersetzung der Substanz verdichteten. Jedoch machte das gesammelte Wasser kein Aequivalent aus.

0,734 Gr. Substanz, auf dieselbe Weise zersetzt, gaben

Wasser 0,01 Gr.

d. h. eine durchaus nicht zu beachtende Menge. Wir haben daher

Schwefel	27,18
Stickstoff	11,79
Sauerstoff	61,03
	100,00.

Diese Zahlen entsprechen sehr genau der Formel

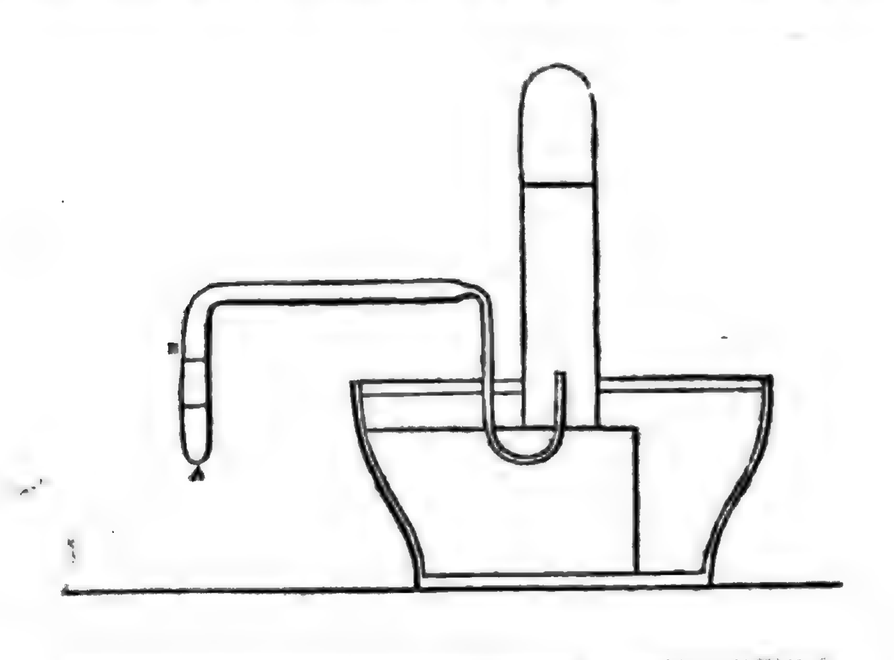
$$SO_2 N_2 O_4 + SO_2 O,$$

welche giebt

Schwefel	S_2	= 27,18
Stickstoff	N_2	= 11,96
Sauerstoff	O_9	= 60,86.

Digitized by Google

Der Stickstoff wurde zum zweiten Male auf eine andere Weise bestimmt. Eine gewisse Menge Substanz wurde auf den Boden einer zuvor gewogenen Röhre gebracht, welche nachher gekrümmt, ausgezogen, an der Lampe verschlossen und gewogen wurde. Die Spitze wurde nachher abgebrochen und in den Theil AB



reines und kaltes Quecksilber gebracht. Nachher wurde das Ende der Röhre in eine mit Quecksilber angefüllte Eprouvette gebracht. Nachdem Alles auf diese Weise eingerichtet war, wurde die Substanz und das Quecksilber an der Lampe erhitzt. Diese beiden Körper, welche in der Kälte keine Wirkung auf einander haben, reagiren in der Wärme lebhaft. Es entwickelt sich ein Gemenge von Stickstoffoxyd und schwefliger Säure. Alles wird bei einer nicht sehr hohen Temperatur beendigt. Es bleibt in der Röhre schwefelsaures Quecksilberoxyd zurück.

Die Analyse des Gasgemenges wurde nach mehreren Verfahrungsarten versucht. Wasser, Kali, Borax, braunes Bleioxyd gaben schlechte Resultate, was aus vorläufigen Versuchen erhellte und nach Pelouze's Versuchen leicht vorauszusehen war. Mit Kalium gelang es besser. Bei einem Versuche mit einem Gemenge von schwefliger Säure und Stickstoffoxyd in bekannten Mengen erhielt ich fast das Volumen des Stickstoffes. Das Zurückbleibende war etwas zu bedeutend, vielleicht weil die angewandten Gase nicht ganz rein waren. Folgendes sind die jetzt erhaltenen Zahlen.

0,501 Gr. Substanz, in der Wärme mit Quecksilber behandelt, gaben 125,43 Cubikcentimeter bei 21° C. und einem Luftdrucke von 0,764 Mm. Ungefähr 4 Cubikcentimeter waren

in der kleinen Retorte zurückgeblieben, deren Inhalt 5 Cubikcentimeter betrug. Das Volumen, auf 0° und 0,76 Mm. gebracht, ist daher 121 Cubikcentimeter. Aber diese 121 Cubikcentimeter enthalten 4 Cubikcentimeter Stickstoff, welche von der Luft der kleinen Retorte herrühren.

Eine gewisse Menge dieses Gases, welche 168 Abtheilungen einer graduirten kleinen Eprouvette erfüllte, wurde mit Kalium im Ueberschusse behandelt. Der Rückstand nahm 72 Abtheilungen ein. Ungefähr ein Dreissigstel des Gases ist Stickstoff. Es bleiben daher bei der Analyse von 162,4 Abtheilungen 66,4 Abtheilungen übrig, was auf 117 Cubikcentimeter 47,83 Cubikcentimeter Stickstoff giebt. Diese Zahl giebt auf 100 Theile

Stickstoff 12,02.

Selbst nach dem vorigen Versuche gaben 0,501 Gr. 95,66 Cubikcentimeter Stickstoff und folglich 21,34 Cubikcentimeter schweflige Säure. Nach der weiter oben angenommenen Formel muss man 23,3 davon haben. Die Uebereinstimmung ist so befriedigend, als man es nur erwarten kann.

Die Substanz, deren Zusammensetzung wir so eben kennen gelehrt haben, färbt die Haut dunkelroth, oder vielmehr der berührte Theil erscheint ganz braun und blau. Die Farbe geht schnell in's Gelbe über und verschwindet in wenig Augenblicken, wenigstens bleibt nur eine sehr geringe schwärzliche Nüance zurück. Beim Zutritt der Luft zersetzt sie sich allmählig, indem sie Wasser absorbirt und einen Geruch nach Untersalpetersäure ausstösst. In viel Wasser gebracht, entwickelt sich sogleich aus ihr eine beträchtliche Menge von reinem Stickstoffoxyd. Jedoch giebt die Auflösung der zurückbleibenden Schwefelsäure beständig den Geruch dieses Körpers von sich und hält folglich viel davon zurück. Auch gaben 0,662 Gr. der Substanz nur 32 bis 33 Cubikcentimeter Stickstoffoxyd, während bei der Annahme, dass die ganze salpetrige Säure, welche aus SO_2O, $SO_2N_2O_4$ entsteht, sich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd umwandelt, man 83 Cubikcentimeter dieses letztern Gases erhalten müsste.

Auch die wasserhaltigen Basen zersetzen diese Substanz. Trockner Baryt äussert in der Kälte keine Wirkung. Bei einer hohen Temperatur wird er plötzlich glühend. Rothe Dämpfe

Digitized by Google

erschienen in der Röhre, welche Luft enthielt. Es blieb schwefelsaurer Baryt zurück.

Die Wirkung des trocknen Ammoniakgases wurde nicht hinreichend untersucht. Ich bemerkte blos, dass sich auf der Oberfläche des Körpers eine sehr harte weisse Kruste bildet, wodurch die Absorption schnell aufhört. Diese Substanz scheint eine Art von Sulfamid zu sein. Man bemerkt keine Spur von Zersetzung.

Leitet man einen Strom von trocknem Ammoniakgas in die geschmolzene Substanz, so entwickelt sich eine grosse Menge Stickstoff. Es bleibt ein weisser Körper zurück, welcher die Eigenschaften eines sauren schwefelsauren Ammoniaks zeigt.

Die Salpeter-, Oxal- und Essigsäure zersetzen diesen Körper. Die Chlorwasserstoffsäure giebt eine Art Königswasser. Concentrirte Schwefelsäure äussert in der Kälte keine Wirkung auf ihn. Man hat diese Eigenschaft benutzt, um seine Dichtigkeit im festen Zustande zu bestimmen. Sie ist 2,14. Mit Hülfe der Wärme löst ihn die Schwefelsäure auf, ohne ihn zu zersetzen. Aber die Mengung erfolgt nicht sogleich und der Unterschied der specifischen Gewichte ist von der Art, dass er einige Zeit auf dem geschmolzenen Körper schwimmt.

Wenn das Gemenge innig ist, so hat es eine grünlich-gelbe Farbe. Diese Färbung ist selbst ein sehr auffallender Charakter, durch den man Spuren dieses Körpers in der Schwefelsäure erkennen kann. Die Wärme trennt sie nicht, sie destilliren zusammen über. In der Kälte, wenn die Schwefelsäure in grossem Ueberschusse vorhanden ist, ist Alles flüssig und farblos. Im entgegengesetzten Falle ist die Masse fest, halb durchsichtig, fast farblos und besitzt blos eine geringe gelbe Nüance, die mehr oder weniger einen Stich in's Grüne hat. Die wasserhaltige oder schon mit Schwefelsäure verbundene Substanz löst sich selbst in der Kälte in einer neuen Menge dieser Säure auf.

Die Auflösung scheint in allen Verhältnissen zu erfolgen, und, was besonders merkwürdig ist, wenn sie wieder in den festen Zustand übergeht, giebt sie immer Krystalle, welche alle hinsichtlich der Form einander sehr ähnlich sind. Je mehr sie Schwefelsäure enthält, desto niedriger ist der Schmelzpunct. Die geschmolzene Masse ist gewöhnlich sehr klebrig und ohne

Digitized by Google

Zweifel geht sie aus diesem Grunde, wenn sie einmal flüssig ist, so schwierig wieder in den festen Zustand über. Eine dieser Auflösungen, welche ungefähr bei 60° schmolz, blieb bei einer Temperatur flüssig, welche 10° nicht überstieg. Wenn man durch Schütteln das Uebergehen in den festen Zustand bewirkt, so steigt die Temperatur sehr, wie sich erwarten liess. Kleine undurchsichtige und feste Blätter von einem matten Weiss erscheinen plötzlich an verschiedenen Stellen in der Flüssigkeit und bleiben an dem Orte selbst suspendirt, wo sie sich bildeten. Die Anwesenheit eines einzigen derselben bewirkt die schnelle Bildung von vielen andern.

Die reine Substanz zieht beim Aussetzen an die Luft an allen Puncten ihrer Oberfläche Feuchtigkeit an. Die Stickstoffverbindung wird zum Theil in dieser ersten Schicht der Oberfläche zerstört und es bleibt Schwefelsäure zurück. Aber die Substanz ist so compact und lässt sich so wenig durch Schwefelsäure angreifen, dass die Menge der letztern nur äusserst langsam zunimmt und blos dann, wenn die Säure schon viel Wasser absorbirt hat. Beim Erhitzen erhält man ein gleichartiges Gemenge, eine Auflösung, welche der ganz ähnlich ist, von welcher ich so eben gesprochen habe. Es könnte scheinen, dass, zum Wenigsten innerhalb gewisser Grenzen, das Wasser beinahe in gleichem Gewichte das sich entwickelnde Stickstoffoxyd ersetzt. 3,209 Gr. Substanz, welche bei 217° schmolzen, wurden in eine kleine Röhre gebracht, worin sich die Luft nur mit Schwierigkeit erneuern konnte. Nach 7 oder 8 Stunden hatte sich das Gewicht nicht merklich verändert, indessen hatte sich Stickstoffoxyd entwickelt. Nach Verlauf von ungefähr 20 Stunden hatte eine Gewichtszunahme von 5 oder 6 Milligrammen stattgefunden. Diess hing aber einzig davon ab, dass die sehr dünne Schicht von Schwefelsäure auf der Oberfläche ein wenig Wasser absorbirt hatte. Denn beim Erhitzen bis zum Schmelzpuncte, welcher bei 160° lag, wurde das Gewicht genau wieder dasselbe, d. h. 3,209 Gr., ohne Zweifel, weil dieses Wasser einen Theil des Körpers zersetzte und ein dem seinigen ziemlich gleiches Gewicht von Stickstoffoxyd in Freiheit setzte.

Mit Indigo giebt die schwefelsaure Auflösung, wofern sie concentrirt genug ist, eine Reihe von prächtigen Farben. In der

Kälte entsteht die grüne Färbung, welche beim Erhitzen in die rosenfarbene übergeht und nachher alle denkbaren Nüancen des mehr oder weniger dunkeln Purpurrothes durchläuft.

Nachdem die Zusammensetzung dem Gewichte nach, so wie die Eigenschaften dieser Substanz gehörig bestimmt worden sind, so begreift man die Reaction leicht, wodurch sie entstand. Man kann sie durch folgende Formel darstellen:

$$2\,(N_2O_4 + SO_2) = \begin{matrix} SO_2, O \\ SO_2\,N_2O_4 \end{matrix} + N_2O_3.$$

Die salpetrige Säure geht beim Oeffnen der Röhre mit solcher Geschwindigkeit in den gasförmigen Zustand über, dass das Gefäss dadurch zersprengt wird, wenn man nicht angemessene Vorsichtsmaassregeln trifft. Auch bildet die salpetrige Säure in Verbindung mit der Untersalpetersäure in Ueberschusse die grüne Flüssigkeit, von der ich gesprochen habe. Letztere zeigt alle Charaktere derjenigen, welche von Dulong entdeckt wurde (*Ann. de chim. et de phys. T. II. p. 323 u. 324*).

Die rationelle Formel kann nur sein

$$N_2O_3, 2SO_3 \text{ oder } \begin{matrix} SO_2, N_2O_4 \\ SO_2, O. \end{matrix}$$

Wir wollen daher sehen, welches die Beweisgründe sind, die man für oder gegen diese letztere anführen kann.

Man kann dagegen sagen: 1) dass, wenn die schweflige Säure zum Theil mit Sauerstoff, zum Theil mit Untersalpetersäure verbunden ist, nicht einzusehen ist, warum, da die zusammengebrachten beiden Flüssigkeiten sich nicht verbinden können, ohne sich zu zersetzen, sich dabei wasserfreie Schwefelsäure bilde.

2) Man kann Krystalle erhalten, indem man auf Schwefelsäure Stickstoffoxyd und Sauerstoff in solchen Verhältnissen leitet, dass sie salpetrige Säure oder ein Gemenge von Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd u. s. w. bilden. Diese Verfahrungsarten und alle anderen, welche ich angeben könnte, kommen immer auf die Thatsache zurück, dass, wenn die Elemente der Schwefelsäure und der salpetrigen Säure zusammengebracht werden, sie die Bildung von weissen Krystallen bewirken. Nun aber fragt es sich, ob man in einem auf diese Weise gebildeten Körper die Anwesenheit der schwefligen Säure annehmen könne. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, dass die salpetrige Säure die Schwefelsäure desoxydire. Indessen findet zwischen

Digitized by Google

diesen Krystallen und denen, wovon hier besonders die Rede ist, eine ursprüngliche Identität statt, denn die ersteren lösen sich in der Kälte in Schwefelsäure auf, ohne sich zu zersetzen. In der Wärme färben sie sich gerade wie die wasserfreie Verbindung.

Diese letztere krystallisirt beim Auflösen in einer ziemlich beträchtlichen Gewichtsmenge von Schwefelsäure, beim Erkalten, und es nehmen die Krystalle, wenn man sie nach den verschiedenen angegebenen Verfahrungsarten bereitet und sie schmilzt, beim Krystallisiren genau dieselbe Gestalt an.

Man kann zuerst darauf antworten, dass die constanteste und am meisten zusammenhangende Verbindung in diesem Falle entsteht. Dieser Körper SO_2, N_2O_4, welcher nicht allein und ohne die Anwesenheit von SO_2O existiren kann, erinnert an eine ganz ähnliche, von Heinrich Rose aufgefundene Verbindung, das schwefelsaure Schwefelchlorid, deren Zusammensetzung er durch $SCl_6, 5SO_3$ darstellte. Man erkennt die Analogie dieser beiden Verbindungen besser, wenn man die letztere Formel auf folgende Weise schreibt: $S_6Cl_6O_{15}$, oder $S_2Cl_2O_5$, oder endlich

$$\begin{cases} SO_2Cl_2 \\ SO_2O, \end{cases}$$

welche genau entspricht der Formel:

$$\begin{cases} SO_2N_2O_4 \\ SO_2O. \end{cases}$$

Man könnte nach diesen Vorstellungen vermuthen, dass unter dem Einflusse der wasserfreien Schwefelsäure die trockne schweflige Säure, so wie die trockne Untersalpetersäure, sich verbinden, ohne sich zu zersetzen. Diess kann man wirklich auf folgende Weise nachweisen.

In einer der zweifach gekrümmten Röhren, welche zur Bereitung der Substanz diente, wurde wasserfreie Schwefelsäure condensirt. Es wurde nachher flüssige schweflige Säure und flüssige Untersalpetersäure besonders, beide ganz trocken, bereitet. Zuerst wurde trockne schweflige Säure auf die wasserfreie Schwefelsäure in der Biegung C gegossen, nachher, wie gewöhnlich, zuletzt Untersalpetersäure in E gebracht, indem die Enden an der Lampe verschlossen und die Flüssigkeiten gemengt wurden. Die Verbindung wurde fast sogleich bewirkt und ohne dass dem Anscheine nach die geringste Zer-

Digitized by Google

setzung stattfand. Es bildete sich keine grüne Flüssigkeit mehr. Die auf diese Weise erhaltene Substanz schmolz bei 215° und zeigte alle Eigenschaften des Körpers, welchen die Einwirkung der trocknen schwefligen Säure und der trocknen Untersalpetersäure gab.

Zweitens, wenn man die Krystalle der reinen und wasserfreien Substanz mit denen der wasserfreien Schwefelsäure vergleicht, so findet man sie durchaus ähnlich, dieselben länglichen Nadeln, dieselben Gruppirungen. Betrachtet man sie unter dem Mikroskop, so ist es unmöglich, sie zu unterscheiden, wenn sie in derselben Röhre enthalten sind. Dieser scheinbare Isomorphismus scheint deutlich zu beweisen, dass die neue Substanz als wasserfreie Schwefelsäure betrachtet werden muss, in der ein Aequivalent Sauerstoff durch ein Aequivalent Untersalpetersäure ersetzt wird.

Durch diese Hypothese lässt sich die Eigenschaft der Schwefelsäure völlig erklären, diese Substanz in allen Verhältnissen aufzulösen, wobei sie immer in sehr ausgedehnten Grenzen krystallisirbare feste Verbindungen giebt, was sich durch die entgegengesetzte Hypothese *) schwer erklären lassen würde. Ich weiss nicht, ob genaue Versuche angestellt worden sind, welche das Dasein der von einigen Chemikern angenommenen Schwefelsäure mit einem halben Atom Wasser beweisen. Wenn diess nicht der Fall ist, so könnte man vermuthen, dass sich die wasserfreie Schwefelsäure auch in mehreren Verhältnissen auflöse und mehrere krystallisirbare Verbindungen mit der Schwefelsäure, welche ein Atom Wasser enthält, bilde.

Jetzt ist nichts leichter, als die verschiedenen, von den ausgezeichnetsten Chemikern erhaltenen Resultate zu erklären. Offenbar haben sie verschiedene Substanzen analysirt, welche aus dem einzigen Grunde, weil sie krystallisirten, als identisch betrachtet wurden. Statt dieses völlig unzureichenden Charak-

*) Es ist zu bemerken, dass die Formel der von Henry untersuchten Krystalle geschrieben werden kann:

$$SO_2, N_2O_4 + H_2O + 4(SO_2O, H_2O),$$

oder bei Annahme von sechs Atomen Wasser:

$$SO_2N_2O_4, SO_2O + 3(SO_3, 2H_2O).$$

Digitized by Google

ters muss ein anderer, weit genauerer, nämlich der Schmelzpunct, angenommen werden.

Die vorhergehenden Untersuchungen scheinen ein helles Licht auf das zu werfen, was in den Bleikammern vorgeht, und gestatten der wahren Theorie der Fabrication der Schwefelsäure näher zu kommen.

1) *Neues Verfahren.* Man leitet in die Bleikammern schweflige Säure, Salpetersäure und Wasserdämpfe. Um zu erkennen, was bei dieser neuen Methode vorgeht, leitete ich einen Strom schweflige Säure in eine Salpetersäure enthaltende Flasche. Letztere wurde nach einander vermittelst einer gekrümmten Röhre mit einer Schwefelsäure enthaltenden Flasche, einem mit Wasser angefeuchteten Ballon und einem trocknen Ballon in Verbindung gesetzt. Die Salpetersäure wurde ganz zersetzt. Die erste Flasche enthielt bald nur noch *reine Schwefelsäure.* Rothe Dämpfe gingen aus dem ersten Gefässe in das zweite über. Schweflige Säure verbreitete sich auch darin, denn sie hatte sich aus den weissen festen Krystallen bei den beiden letzten Versuchen, wie bei dem ersten, gebildet. Bei diesem war die ganze Schwefelsäure der zweiten Flasche zu einer krystallisirten, fast farblosen, oder vielmehr grünlich-gelben festen Masse erstarrt. Die Reactionen sind daher im Grunde von derselben Art, wie bei dem alten Verfahren.

2) *Altes Verfahren.* In eine Bleikammer, deren Boden mit Schwefelsäure bedeckt war und in die beständig Wasserdampf hineingeführt wurde, leitete ich schweflige Säure, Stickstoffoxyd und Luft, oder mit andern Worten, schweflige Säure und Untersalpetersäure im Entstehungsmomente. Man nimmt allgemein an, dass diese beiden Körper, welche sich nicht im trocknen Zustande verbinden, sich unter dem Einflusse des Wassers als Schwefelsäure und salpetrige Säure verbinden können, und zweitens, dass die gebildeten Krystalle durch die geringste überschüssige Menge von Wasser zersetzt werden.

Es ist zum Wenigsten sonderbar, dass das Wasser auf diese Weise zwei durchaus entgegengesetzte Resultate erzeugen kann. Ich kann aber jetzt versichern, dass es nicht so ist, weil nach meinen Versuchen das Wasser bei Einwirkung auf die wasserfreie Verbindung sogleich dieselbe zu zersetzen anfängt, was

Digitized by Google

offenbar nicht stattfinden würde, wenn dasselbe seine Bestandtheile zusammenzuhalten im Stande wäre.

Betrachten wir die Sache noch näher.

Es bildet sich Schwefelsäure, wenn man Wasser, schweflige Säure und Sauerstoff zusammenbringt, noch mehr aber beim Zusammenbringen von schwefliger Säure und Untersalpetersäure. Jedoch erfolgt selbst in diesem Falle die Reaction keineswegs schnell. Im Gegentheil reagiren dieselben Körper äusserst schnell bei Anwesenheit wasserfreier oder wasserhaltiger Schwefelsäure, um im ersten Falle die Verbindung $SO_2 O, SO_2 N_2 O_4$, und im zweiten Falle $SO_2 O, SO_2 N_2 O_4$ und wasserhaltige Schwefelsäure zu bilden.

Es ist daher offenbar: 1) dass die Krystalle sich bei Anwesenheit von Schwefelsäure und niemals anders bilden; 2) dass das Wasser sie immer im freien Zustande zerstört. Wenn dasselbe bei dem in den Hörsälen angestellten Versuche zur Bildung derselben unerlässlich scheint, so geschieht diess blos auf indirecte Weise und unter Bildung von Schwefelsäure. Man würde sie weit schneller erhalten, wenn man bei diesem Versuche Schwefelsäure zur Befeuchtung der Wände des Ballons anwendete.

Bei dem neuen Bereitungsverfahren tritt die Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffes an die schweflige Säure ab, um sie in Schwefelsäure umzuwandeln. Nachdem sie nun in Untersalpetersäure umgewandelt worden ist, wirkt sie wie die Untersalpetersäure, welche bei dem alten Verfahren aus dem Stickstoffoxyd und dem Sauerstoffe der Luft entsteht, d. h. sie tritt abwechselnd der schwefligen Säure Sauerstoff ab und entzieht ihn der Luft. Aber dieser Austausch erfordert die Gegenwart der Schwefelsäure und des Wassers. Das Wasser hat zwei verschiedene Rollen. Es äussert eine directe Wirkung, nämlich die, die schweflige Säure und die Untersalpetersäure in innige Berührung zu bringen, und befördert auf diese Weise die Oxydation der ersteren durch den Sauerstoff der letzteren. Diess ist aber nicht seine wichtigste Function, weil diese Reaction langsam erfolgt. Es äussert eine viel grössere Wirksamkeit auf eine andere Weise, zusammen mit der Schwefelsäure. Letztere bewirkt eine schnelle Bildung von weissen Krystallen und auch einen dicken und schweren Dampf von fahlgelber Farbe, welcher davon sehr

Digitized by Google

viel enthält. Das Wasser zersetzt sie sogleich und wandelt sie in wasserhaltige Schwefelsäure und salpetrige Säure oder Stickstoffoxyd um. Die Reaction dieser letztern beginnt wieder und geht in's Unbestimmte fort. Diess ist, wenn ich mich nicht irre, die wirkliche Theorie der Fabrication der Schwefelsäure. Folgendes ist in kurzen Worten das Resultat dieser Arbeit.

1) Die Bildung einer neuen Verbindung, welche von der Wirkung der schwefligen Säure auf die Untersalpetersäure herrührt.

2) Die Erklärung der von den Chemikern erhaltenen so verschiedenen Resultate bei Untersuchung der Krystalle der Bleikammern.

3) Eine vollständigere und genauere Theorie der complicirten Erscheinungen, welche bei Fabrication der Schwefelsäure vorkommen.

XLIV.

Analyse des getrockneten Zuckerrohrs und Verfahren, um die Menge des darin enthaltenen Zuckerstoffes zu bestimmen.

Von

OSMIN HERVY.

(Journ. de Pharm. Sept. 1840. p. 569.)

Schon mehrere Male ist die Zusammensetzung des Zuckerrohres angegeben und sein Zuckergehalt bestimmt worden; ich kann mich aber nicht erinnern, dass bis jetzt der Unterschied bestimmt worden ist, den der Anbau in der chemischen Constitution des Zuckerrohres bewirken kann, und dass man den Einfluss untersucht hat, den die Natur des Bodens auf die Menge und Beschaffenheit der Producte äussern kann.

Da das ausgepresste Zuckerrohr niemals in dem Maasse, wie es dasselbe verdient, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat, so kennt man die Menge Zucker, welche dieser Rückstand enthält, der in den Colonien nur als Brennmaterial gebraucht wird, nur auf eine unvollkommene Weise. Eben so wenig wurden die Veränderungen bestimmt, welche das Zuckerrohr beim Trocknen wie bei der Ueberfahrt erlitt, indem man annahm, dass dasselbe während der Vegetation nur

krystallisirbaren Zucker enthalte. Die beiden Exemplare von Zuckerrohr, deren Analyse ich geben will, wurden zu Guadeloupe erbaut, das erstere auf der Plantage des Hrn. v. Longchamp, welche tiefen *(grande terre)*, trocknen und kalkhaltigen Boden mit fruchtbarer Erde enthält, das zweite auf der Plantage des Hrn. von Jaubrun, welche magern Boden enthält. Vulcanische Ausbrüche haben mehrere Male den Boden mit Lava bedeckt. Der aus Granit bestehende Unterboden ist mit Schiefer bedeckt. Hr. von Jaubrun lässt jedes Jahr auf seinen Ländereien, auf welche beständig die Sonne der Antillen brennt, den Joffré'schen Dünger, welcher zerfliessende Salze enthält, bringen. Wahrscheinlich rührt die Vorzüglichkeit seiner Anpflanzungen von diesem Dünger her, denn das darauf wachsende Rohr entwickelt sich bei weitem mehr.

No. 1. Auf tiefer Erde gewachsenes Zuckerrohr.

Wir haben bis jetzt nur sehr unvollständige Belehrungen über die Art des Trocknens dieses Zuckerrohres erhalten.

Das mir zugestellte Zuckerrohr war von geringer Dimension, der Länge nach gespalten, besass inwendig eine etwas gelblich-weisse Farbe und war nicht gehörig getrocknet. Bei der Behandlung mit Wasser gab es eine etwas saure Flüssigkeit, welche nach völligem Ausziehen des Zuckerrohres 58 Hunderttheile von dem Gewicht des trocknen Zuckerrohres betrug.

Diese 58 Hunderttheile bestanden aus 26 Tausendtheilen von Extractivstoffen und 3 Tausendtheilen von löslichen Salzen. Die anderen Theile stellen daher ungefähr 55 Hunderttheile von rohem Zucker dar. Dieser Zucker aber ist nicht lauter krystallisirbarer Zucker, wie wir sogleich sehen werden. Um die organischen Substanzen zu bestimmen, bediente ich mich des basisch-essigsauren Bleioxyds, welches in einer bei Behandlung von 10 Gr. Zuckerrohr erhaltenen wässrigen Flüssigkeit einen Niederschlag von 0,0098 Gr. gab. Beim Einäschern gab er 0,0072 Gr. Rückstand. Wir haben daher 0,0026 Gr. fremde Substanzen im Zucker gehabt. Um die Menge der Melasse zu bestimmen, unterwarf ich zuerst das zerkleinerte Zuckerrohr der Wirkung des reinen und siedenden Aethers, welcher eine wachsartige Substanz auflöste, die auch in Alkohol löslich ist. Dieser Aether

Digitized by Google

liess beim Abdampfen $\frac{1}{100}$ Wachs. Als ich nachher absoluten Alkohol auf das Zuckerrohr reagiren liess, so erhielt ich nach drei Behandlungen 16 Hunderttheile nicht krystallisirbaren Zucker. Ich liess endlich Alkohol von 20° C. und siedenden Alkohol reagiren. Die Flüssigkeiten gaben nach dem Abdampfen 42 Hunderttheile von dem Gewichte des Zuckerrohres.

Unversehrtes Zuckerrohr wurde verbrannt und gab beim Einäschern Asche, welche aus schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kalk, Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde bestand.

No. 2. In magerer Erde gewachsenes Zuckerrohr.

Dieses Zuckerrohr, so wie ich es erhalten hatte, war in schräge Scheiben geschnitten und so bei 60° C. getrocknet worden. Die trocknen und klingenden Scheiben enthalten dessenungeachtet 8 Hunderttheile Wasser. Sie sind inwendig weiss. Kaltes Wasser löst 63 Hunderttheile von dem Gewichte des für trocken angenommenen Zuckerrohres auf. Die wässrige Auflösung ist sauer. Der durch Abdampfen erzeugte rohe Zucker lässt beim Glühen 2 Hunderttheile Asche.

Ich habe hierauf die Natur und die Menge der anderen Stoffe dieses Zuckerrohres auf dieselbe Weise, wie bei dem Rohre No. 1, bestimmt.

Die Asche des Rohres No. 2 enthielt schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron, Chlorkalium, Chlornatrium, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde, sehr geringe Mengen von Kalk und Magnesia. Von dem vorigen Zuckerrohre unterscheidet es sich besonders durch die grosse Menge der darin enthaltenen Chlorüre.

Ausgepresstes Zuckerrohr No. 1.

A. Inwendig weiss, trocken und wohl erhalten.

Ich unterwarf das ausgepresste Zuckerrohr derselben Behandlung wie das eben analysirte Zuckerrohr (die numerische Bestimmung der fremdartigen Substanzen des Zuckers habe ich nicht beachtet, denn das Studium des Rückstandes von dem Zuckerrohre bietet nur in Rücksicht auf den noch darin enthaltenen Zucker einiges Interesse dar), und ich habe mich bemüht, die Veränderung, welche dieses ausgepresste Zuckerrohr darbietet,

zu bestimmen. Denn bei diesem versetzen die in der Mühle zerrissenen Behälter des Zuckersaftes den Zucker sowohl während des Trocknens als während der Ueberfahrt in die zu seiner Veränderung günstigsten Umstände. Wir werden sogleich bei Untersuchung der verschiedenen Sorten von ausgepresstem Zuckerrohr sehen, dass sie, je reicher sie an Zucker sind, desto grössere Veränderungen erlitten haben. Die Farbe, welche sie annehmen, könnte schon mit Bestimmtheit den Grad ihrer Veränderung anzeigen. Ich fand, dass dieses ausgepresste Zukkerrohr auf 20 Th. Zucker 7 Th. Melasse und 13 Th. krystallisirbaren Zucker enthielt.

Das Wachs existirt darin in einem weit grössern Verhältniss als in dem Zuckerrohr. Die Menge desselben beträgt $1\frac{1}{2}$ p.C. Diess würde beweisen, dass nach aussen zu die Zucker erzeugenden Röhren am wenigsten entwickelt sind, so wie man leicht an den ausgezogenen dünnen Scheiben des Zuckerrohres sehen kann, dass Wachs darin vorkommt. Wirklich bemerkt man im Mittelpuncte dicke hohle, den leeren Honigzellen der Bienenstöcke ähnliche Röhren, die, indem sie von dem Mittelpuncte nach dem Umfange gehen, einen geringern Durchmesser haben und sich endlich mit den an dem äussern Umfange so reichlichen Holzfasern vereinigen.

Ausgepresstes Zuckerrohr No. 2.

B. Dieses ausgepresste Zuckerrohr ist von gelblich-weisser Farbe und scheint einem geringern Drucke als das erstere unterworfen zu sein. Es scheint auch eine grössere Veränderung erlitten zu haben. So gab das ausgepresste Zuckerrohr A beim Auslaugen eine fast neutrale Flüssigkeit. Die Flüssigkeit von dem ausgepressten Zuckerrohre B enthielt freie Säure. Auch enthielt es auf 27 Th. Zucker $14\frac{1}{2}$ Melasse.

C. Das ausgepresste Zuckerrohr C, welches von demselben Zuckerrohre herrührte, aber einen etwas sauren Geschmack hatte, scheint in den am meisten veränderten braunen Theilen noch mit Zucker angefüllt zu sein. Diese Theile gaben mir bei der Analyse bis auf 39 Hunderttheile Zucker, indem 28—30 Hunderttheile in Melasse übergegangen waren.

Jedoch ist dieses Zuckerrohr das tägliche Brennmaterial der Colonisten. Sie sieden ihren Zucker mit Zucker und man wird

Digitized by Google

versucht, zu glauben, wenn man den geringen Druck sieht, dem ihr ausgepresstes Zuckerrohr unterworfen wurde, dass die Arbeiter, vielleicht selbst die Pflanzer, allzusehr fürchten, ihre Mühlen anzuziehen, weil dadurch, um mich ihres Ausdruckes zu bedienen, die Hitzkraft ihres ausgepressten Zuckerrohres vermindert werden würde. Daher enthält das ausgepresste Zukkerrohr, welches, wie man aus der Tabelle der hier beigefügten Analysen sehen kann, im Mittel 29—30 p.C. Zucker enthält, eben so viel als die Colonisten davon nach Frankreich schicken.

Da der Betrag der jährlichen Einfuhr 80,000000 Kilogr. rohen Zuckers ist, so stellt das Brennmaterial der Colonisten also 40 Millionen Franken dar, welcher Werth 80,000000 Kilogr. eingeführten Zuckers nahe kommt.

Es sind in der letzten Zeit verschiedene Mittel vorgeschlagen worden, um einen so beträchtlichen Zuckerverlust zu vermeiden. Da aber der Schlendrian sich diesen Verbesserungen zu widersetzen scheint, welche vielleicht nur unvollständig gelingen würden, so ist es wahrscheinlich, dass man in Kurzem nicht den Zucker, sondern das getrocknete Zuckerrohr nach Frankreich einführen wird. Da die Ausziehung des trocknen Rohres einfach und leicht ist, so kann man leicht Sirup von 20—25° erhalten. Wir könnten alsdann leicht und mit wenig Unkosten den Zucker aus dem Zuckerrohre erhalten.

Sobald das Zuckerrohr in Frankreich ankommt, muss sein Werth im Handel bestimmt werden (denn man kann aus den verschiedenen Analysen des Zuckerrohres ersehen, dass der Zuckergehalt nicht immer derselbe ist). Das Aussehen kann daher zu einer Bestimmung des Werthes im Handel nicht hinreichen. Auch will ich zuletzt ein einfaches und leichtes Probeverfahren angeben, welches den Zuckergehalt des trocknen Rohres annäherungsweise zu bestimmen gestattet.

Bei dem eingeführten Zuckerrohre muss man die darin enthaltene Wassermenge, die Menge Melasse und endlich die des krystallisirbaren Zuckers bestimmen.

Nach meiner Meinung kann man die Bestimmung der Menge von organischen Substanzen und der im Rohre enthaltenen Salze unterlassen, wenigstens wenn es dabei blos darauf ankommt, eine Probe für den Handel anzustellen.

Digitized by Google

Probeverfahren.

1) Man schneidet das Rohr in sehr dünne Scheiben oder verwandelt es vermittelst einer Mühle in ein grobes Pulver. Man trocknet 10 Gr. davon bei der Temperatur von 100°, bis dasselbe nicht mehr an Gewicht abnimmt. Man hat auf diese Weise in einigen Stunden das Verhältniss des Wassers zum Zuckerrohre.

2) Wenn das Zuckerrohr zerkleinert, aber nicht getrocknet ist, wofern es nicht mehr als 8 Hunderttheile Wasser enthält, in welchem Falle man es bei der Temperatur von 50—60° trocknen müsste, so bringt man 10 Gr. davon in einen Verdrängungsapparat, welcher am untern Theile mit Baumwolle verstopft ist. Es wird nachher mit kaltem absolutem Alkohol übergossen. Nach mehrstündigem Zusammensein wird der Alkohol durch neuen Alkohol ersetzt. Der Alkohol muss zum Wenigsten drei Male in 24 Stunden erneuert werden, die weingeistigen Flüssigkeiten werden im Wasserbade in einer tarirten Schale abgedampft, wobei als Rückstand die Melasse bleibt, deren Gewichtsmenge bestimmt wird. Von dieser Gewichtsmenge wird 1 p.C. der Gewichtsmenge des Rohres abgezogen, welche die Wachssubstanzen darstellt, die der absolute Alkohol so leicht wie der Aether auflöst *).

3) Man bringt alsdann auf das mit absolutem Alkohol behandelte Zuckerrohr, indem man es in dem Verdrängungsapparate lässt, schwachen siedenden Alkohol oder selbst siedendes Wasser.

Die Flüssigkeiten werden abgedampft und das Gewicht des Rückstandes zeigt die Menge des krystallisirbaren Zuckers an, weniger die sehr geringen Mengen von Salzen und organischen Substanzen. Das durch diese verschiedenen Behandlungen ausgezogene Rohr wird endlich getrocknet und gewogen.

Ist durch dieses Probeverfahren das Gewicht des Wassers bekannt, so hat man leicht die Menge der Melasse, nachher

---

*) Ich habe bemerkt, dass Alkohol von 95°, d. h. derjenige, welchen man leicht durch Destillation von 2 Litern Alkohol von 36° auf 1 Kilogr. käufliches Kali erhält, keinen krystallisirbaren Zucker bei Auflösung der Melasse entzog.

Digitized by Google

die Menge des krystallisirbaren Zuckers und endlich das Gewicht der Pflanzenfaser.

Folgendes ist das Resultat der Analyse der verschiedenen Sorten nicht ausgepressten und ausgepressten Zuckerrohres.

Zuckerrohr des Hrn. v. Jaubrun, No. 2:

Wasser	8,2
Wachs	1,08
weisser, nicht krystallisirbarer Zucker . .	10,2
roher krystallisirbarer Zucker	51,3
Extractivsubstanzen	0,29
lösliche Salze	1,09
Asche (schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, Chlorkalium, Chlornatrium, Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde)	1,2
Pflanzenfaser	26,56
	100,00.

Weisses ausgepresstes Zuckerrohr B.

Wasser	7
Wachs	1,5
weisser, nicht krystallisirbarer Zucker . .	14,7
krystallisirbarer Zucker, gemengt mit Extractivstoffen in sehr geringer Menge . . .	12,5
Asche	2,2
Pflanzenfaser	62,1
	100,0.

Verändertes braunes ausgepresstes Zuckerrohr C.

Wasser	8
Wachs	1,5
brauner, nicht krystallisirbarer Zucker . .	29
krystallisirbarer Zucker, gemengt mit Extractivstoffen in sehr geringer Menge . . .	10
Asche	3
Pflanzenfaser	48,5
	100,0.

Zuckerrohr des Hrn. v. Longchamp, No. 1.

Wasser	10,4
Wachs	1
gelblich-weisser, nicht krystallisirbarer Zucker .	16,5
krystallisirbarer Zucker	41,44
Extractivstoffe	0,26
lösliche Salze	0,3
Asche (schwefelsaures Kali, schwefelsaurer Kalk, Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde) . .	0,9
Pflanzenfaser	29,2
	100,00.

Ausgepresstes Zuckerrohr A.

Wasser . . , ...	9,2
Wachs	1,6
weisser, nicht krystallisirbarer Zucker . .	7
krystallisirbarer Zucker, gemengt mit sehr geringen Mengen von Extractivstoffen . . .	13,4
Asche	1,66
Pflanzenfaser	67,14
	100,00.

XLV.

Beitrag zur chemischen Kenntniss des Chondrins.

Von

Dr. VOGEL jun., königl. Adjunct des chemischen Laboratoriums zu München.

Die von J. Müller in einer pathologischen Knochengeschwulst entdeckte und dann auch in den permanenten Knorpeln nachgewiesene eigenthümliche Art der Gallerte *), *Chondrin* genannt, hat die Aufmerksamkeit mehrerer Chemiker auf sich gezogen. Insbesondere hat sich Mulder mit diesem Ge-

---

*) S. Poggend. Ann. Bd. XXXVIII. S. 295.

genstande beschäftigt und eine Elementaranalyse des neuen Körpers geliefert. Die Verschiedenheit des Chondrins von dem gewöhnlichen Tischlerleim oder der Gallerte aus *Colla pisc.* und Hirschhorn ist schon durch J. Müller dargethan worden. Es gelang mir indessen bei Wiederholung der von demselben bekannt gemachten Versuche, einige neue charakteristische Eigenschaften des Chondrins aufzufinden, die im Verein mit den schon bekannten Merkmalen zur genauern Kenntniss dieses Körpers beitragen und dessen Verschiedenheit vom gewöhnlichen Leim noch deutlicher hervorheben werden.

Das zu meinen Versuchen verwandte Chondrin war durch 48stündiges Kochen aus menschlichen Rippenknorpeln gewonnen worden. Zu den vergleichenden Versuchen bediente ich mich einer aus *Colla pisc.*, der bekanntlich reinsten käuflichen Leimart, bereiteten Gallerte.

Ausser den charakteristischen Reagentien auf Chondrin, nämlich dem Alaun, der schwefelsauren Thonerde, dem schwefelsauren Eisenoxyd und essigsauren Bleioxyd, waren bisher nur die Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure als solche bekannt, welche das Chondrin aus seiner Auflösung niederschlagen. Ich habe gefunden, dass nicht nur diese beiden angeführten Säuren, sondern fast alle unorganischen und die meisten organischen Säuren in diesem Falle sind.

Da die Niederschläge der Säuren meistens schon im geringsten Ueberschusse derselben sich wieder auflösen, so ist es leicht, sie zu übersehen, denn durch einen schnellen Zusatz von Säure verschwindet die Fällung schon in ihrem Entstehen, so dass sie natürlich nicht wahrgenommen werden kann.

Um den Niederschlag durch Schwefelsäure darzustellen, darf man sich nur eines Minimums derselben bedienen. In einer halben Unze Chondrinlösung erfolgt die Fällung schon, wenn man einen nur schwach mit verdünnter Schwefelsäure benetzten Glasstab in die Auflösung taucht und damit umrührt. Setzt man einen Tropfen hinzu, so verschwindet der Niederschlag augenblicklich wieder. Er kann aber durch den Zusatz einer grössern Menge von Chondrinlösung von Neuem hervorgerufen werden. Dasselbe ist mit den durch die anderen Säuren entstandenen Niederschlägen, welche im Ueberschusse wieder auflöslich sind, der Fall.

Digitized by Google

Schweflige Säure giebt einen starken Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels *nicht* wieder auflöslich ist.

Durch Salpetersäure entsteht eine voluminöse Fällung des Chondrins. Wie bei Schwefel- und Salzsäure ist es zur Darstellung des Niederschlages durch Salpetersäure nothwendig, nur einen Tropfen Säure anzuwenden, da die Fällung im geringsten Ueberschusse sich wieder auflöst.

Phosphorsäure fällt das Chondrin aus seiner Lösung. Der Niederschlag ist im Ueberschusse der Säure wieder löslich. Der durch frisch bereitete Pyrophosphorsäure gewonnene Niederschlag löst sich dagegen in einem grössern Zusatze nicht wieder auf. Das Verhalten der Pyrophosphorsäure zum Chondrin ist demnach ein neues Unterscheidungsmerkmal beider Arten der Phosphorsäure.

Phosphorige Säure giebt, wie die Phosphorsäure, einen im Ueberschusse löslichen Niederschlag. Flusssäure in geringer Quantität trübt anfangs nur die Chondrinlösung; durch einen grössern Zusatz aber entsteht ein Niederschlag, der im Ueberschusse unlöslich ist.

Leitet man einen Strom von kohlensaurem Gas in eine verdünnte Auflösung von Chondrin, so entstehen sogleich Flocken, welche anfangs wieder verschwinden, dann bei fortgesetztem Zuströmen von Kohlensäure der Flüssigkeit ein milchiges Ansehen geben und zuletzt sich zu einem starken, fein vertheilten weissen Niederschlage vereinigen. Dieser Niederschlag löste sich in Salzsäure nicht wieder auf, verschwand aber sogleich bei einem geringen Zusatze von Ammoniak. Lässt man einige Zeit hindurch den Strom der Kohlensäure fortwirken, so wird nach und nach alles Chondrin vollständig aus seiner Lösung herausgeschlagen und die Flüssigkeit nicht ferner mehr getrübt. Bei längerem Einstreichen des kohlensauren Gases verändert sich der Niederschlag durchaus nicht, daher er als im Ueberschusse von Kohlensäure unlöslich zu betrachten ist.

Erwärmt man den Niederschlag, so wird er wieder flüssig, was auch nach einiger Zeit geschieht, wenn man ihn auf Filtrirpapier ausbreitet, um ihn zu trocknen. Die klebrige Flüssigkeit, in welche der Niederschlag zerfliesst, wird durch Kohlensäure von Neuem getrübt und verhält sich überhaupt ganz wie Chondrin. Berührt man den durch Kohlensäure erzeugten

Digitized by Google

Niederschlag mit irgend einer verdünnten Säure, so erhebt er sich in Blasen, welche von der Entweichung der Kohlensäure herrühren, und es bleibt Chondrin mit der angewandten Säure zurück. Es ist daher anzunehmen, dass der Niederschlag eine Verbindung des Chondrins mit Kohlensäure sei. Die Verbindung scheint jedoch eine nicht sehr innige zu sein, weshalb sie auch nicht conservirt werden kann; denn die Kohlensäure entweicht, wie schon bemerkt, nach kurzer Zeit von selbst und lässt das Chondrin in unverändertem Zustande zurück.

Chlorsäure und Hydriodsäure bringen Niederschläge hervor, die sich im Ueberschusse wieder auflösen.

Die Fällung durch Arseniksäure löst sich in einer grössern Menge Säure nicht wieder auf.

Schon eine geringe Quantität Weinsteinsäure ist hinreichend, das Chondrin aus seiner Auflösung zu fällen. Der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder löslich. Eben so verhalten sich die Niederschläge durch Kleesäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Honigsteinsäure und Traubensäure.

Alle hier im Zusammenhange angeführten Substanzen bringen in dem gewöhnlichen Knochenleime keine Veränderung hervor. Sie sind deshalb als charakteristische Reagentien auf Chondrin zu betrachten.

Da das Chondrin in seinen physikalischen Eigenschaften, d. h. durch sein Gelatiniren, sein Aufquellen in kaltem und leichte Löslichkeit in heissem Wasser, mit dem gewöhnlichen Leim grossentheils übereinstimmt, so liegt der Gedanke nahe, ob es nicht möglich sei, Chondrin in Leim zu verwandeln und umgekehrt. Die Beobachtung, dass durch kaustisches Kali aus dem gewöhnlichen Leime phosphorsaure Kalkerde niedergeschlagen werde, veranlasste J. Müller zu dem Versuche, das Chondrin durch Zusatz von phosphorsaurem Kalk in Tischlerleim umzuändern, ohne jedoch zu dem erwarteten Resultate zu gelangen. Dass die Verschiedenheit beider Gallertarten nicht in dem geringen Gehalte phosphorsauren Kalkes zu suchen sei, scheint mir durch Folgendes dargethan zu sein. Aus einer concentrirten Auflösung gereinigten Tischlerleims fällte ich durch oxalsaures Ammoniak die ganze Quantität phosphorsauren Kalkes. Die filtrirte Flüssigkeit hätte sich nun wie Chondrin verhalten müssen, was aber keinesweges der Fall war.

Digitized by Google

Auffallend ist die Einwirkung der Salzsäure auf Knorpel. Digerirt man nämlich fein zerschnittene Knorpel 24 Stunden mit verdünnter Salzsäure von 4° B. und entfernt dann die Säure durch öfteres Waschen mit destillirtem Wasser bis auf die letzte Spur, so wird durch Kochen aus diesen Knorpeln eine Gallerte gebildet, die vom Chondrin sowohl als vom Knochenleim verschieden ist. Im abgedampften Zustande ist dieser Leim von dunkelgelber Farbe, wenig klebend, blättrig. In der Auflösung bringen alle das Chondrin charakterisirenden Reagentien keine Veränderung hervor.

Da der Leim in den Knorpeln und Knochen, wie bekannt, nicht ursprünglich vorhanden ist, sondern erst durch längeres Kochen erzeugt wird, so möchte es wohl möglich sein, durch eine Behandlung mit phosphorsaurer Kalkerde die Knorpel selbst in sofern verändern zu können, dass sie durch Kochen nun nicht mehr in Chondrin, sondern in gewöhnlichen Leim umgewandelt werden. Jedoch habe ich bis jetzt noch nicht Gelegenheit gefunden, hierüber zu einem genügenden Resultate zu gelangen.

XLVI.

Ueber das Entfärbungsvermögen der Kohle.

Von

Dr. E. HERBERGER.

(In einem besondern Abdrucke aus dem Jahrbuche für prakt. Pharm., III. Jahrg., vom Verf. mitgetheilt.)

Unter den Verwandtschafts-Aeusserungen der Körper giebt es eine, welche bisher noch viel zu wenig studirt worden ist, ich meine das Vermögen der Kohle, aufgelöste Stoffe zu präcipitiren. Dieses Vermögen ist keinesweges der Ausdruck einer chemischen Verwandtschaft im gewöhnlichen Sinne des Wortes, denn es erfolgt dabei keine chemische Durchdringung und die Gesetze der Stöchiometrie finden hier ihre Stelle nicht; es ist aber auch keine Erscheinung jener problematischen Kräfteäusserung, welche man mit dem Namen der Katalyse zu belegen pflegt. Der ganze Vorgang beschränkt sich auf ein mehr äusserliches Anhaften, und Berzelius vergleicht daher mit Recht

Digitized by Google

in der neuesten Ausgabe seines *Lehrbuchs S. 278* das fragliche Verhältniss „mit dem *Beizen* der Zeuge und Gewebe, wobei diese *auf ihrer Oberfläche* gewisse aufgelöste organische oder unorganische Verbindungen in solcher Menge niederschlagen, dass sie nicht mehr von Wasser ausgezogen werden können, *ohne dass aber die Fasern des Gewebes im Geringsten dadurch verändert erscheinen* und ohne dass der damit verbundene Stoff dadurch die Eigenschaft, auf gewöhnliche Weise von anderen Reagentien afficirt zu werden, verloren hat, wiewohl er mit der Faser verbunden bleibt.“

Ich habe irgendwo gelesen, wie man aus dem Verhalten der Kohle und der organischen Faser, also offenbar aus dieser von Berzelius herrührenden Zusammenstellung, welche der schwedische grosse Meister selbst nicht ohne bedeutsame Zurückhaltung gegeben, Veranlassung zur Aufstellung einer *neuen Kraft* nehmen zu dürfen geglaubt hat. Dieses Verfahren däucht billig wohl den Meisten zu vorschnell, und gewiss hat Berzelius daran nie gedacht. Nichts ist gefahrbringender für die Entwickelung einer positiven Wissenschaft, als die allzu kühne Anwendung hypothetischer Nothhülfe, und gewiss ist es besser, den Gang der Ereignisse und in ihm das Erscheinen weiterer Erfahrungen abzuwarten, ehe man den Plan zu einem Baue entwirft, zu welchem fast alle geometrischen Elemente fehlen. Gleichwohl schliesst eine solche Betrachtung nicht alle und jede umsichtige speculative Forschung aus, und unter diesem Gesichtspuncte bitte ich daher dasjenige aufzufassen, was ich in den nachfolgenden Zeilen niederlegen will.

Chevreusse hat bekanntlich auf die Verschiedenheit des elektrischen Werthes der Holzkohle aufmerksam gemacht, je nachdem diese bei höherer oder niedrigerer Temperatur verkohlt wurde. Kohle, welche *unter* der Rothglühhitze verkohlt worden war, fand er unfähig, Contactelektricität zu erregen oder auch nur zu leiten; sie war äusserst leicht verbrennlich und leitete die Wärme sehr schlecht. Kohle hingegen, welche er bei Rothglühhitze erzeugt hatte, ward in Berührung mit Zink negativ elektrisch, leitete die Elektricität und die Wärme, verbrannte daher auch um so schlechter, je stärkere Hitze bei ihrer Bildung angewandt und je mehr dadurch ihre Leitungsfähigkeit für Wärme hervorgerufen worden war. Dieses Ver-

Digitized by Google

mögen scheint in Beziehung zu stehen mit der Contraction, welcher die Kohle, bezüglich ihres Volumens *vor* dem Rothglühen, *während* dieses Processes unterliegt und welche so gross sein kann, dass 3 C. F. ungeglühter Kohlen durch's Glühen auf 2 C. F. schwinden, wodurch dann auch die *Raschheit* (nicht aber die Grösse) des Absorptionsvermögens für Feuchtigkeit und Gase um's Acht- bis Zehnfache vermindert wird.

Mir scheinen diese Erfahrungen Chevreusse's nicht ausser aller Beziehung mit dem Entfärbungsvermögen der Kohle zu liegen. Fassen wir nämlich die Bedingungen näher in's Auge, welche das letztere vermitteln, so erkennen wir als solche:

1) *Porosität.* Kohle aus pflanzlichen, thierischen oder mineralischen Stoffen, welche während des Verkohlungsprocesses schmelzen, entfärbt kaum oder gar nicht.

2) *Physische Zertheilung.* Der Gehalt eines zu verkohlenden Körpers an fremdartigen Stoffen, welche dessen Zusammensintern während des Carbonisirens verhindern, und eben so adäquate beigemengte Zuschläge *fördern* die entfärbende Kraft der erzeugten Kohle. (Beinschwarz; Blutlaugenkohle; Glühen unschmelzbarer Pflanzenkörper mit Kreide, Bimsstein, Quarz u. s. w.)

3) *Structur.* Durch die Verschiedenheit der Structur wird ohne Zweifel auch zum Theil die Verschiedenheit der Porosität u. s. w. bedingt. *Beide* Verhältnisse erklären, theilweise wenigstens, die relativen Unterschiede in der Wirksamkeit der einzelnen Holzkohlenarten u. s. w.

Das Schwinden der Kohlen durch's Glühen und die dabei zugleich verminderte Porosität der Kohle erklärt ihr nunmehriges Verhalten gegen Gase und zum Theil selbst ihre jetzige Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität ziemlich befriedigend; ersteres hängt nämlich hauptsächlich von der Capillaranziehung ab und ist mit der Erscheinung zu vergleichen, welche ein in Wasser getauchter Schwamm darbietet, oder besser und richtiger mit dem Verhältnisse, welches den Platinschwamm zum Sauerstoffsauger gestaltet. Aber das Entfärbungsvermögen der Kohle ist kein blosses Phänomen der Capillaranziehung, sondern ganz sicher auch eine aus mehr intensiv wirkender Anziehungskraft hervorgehende Erscheinung, eine längst allgemein anerkannte, durch das verschiedene Verhalten

Digitized by Google

einer und derselben Kohle gegen verschiedene Farbstoffe genügend unterstützte Ansicht. *Nun aber ist es gerade gut ausgeglühte, elektromotorische, Wärme und Elektricität leitende* (aus unschmelzbaren Körpern dargestellte) *Kohle, welche relativ grössere Entfärbungskraft besitzt,* was weiter unten folgende Versuche zur Genüge beweisen werden. Ich befürchte nicht, zu weit zu gehen, wenn ich daher die *Bindungsfähigkeit der Kohle für Farbstoffe*, gleich ihrem *Vermögen, auch andere, namentlich unorganische Stoffe*, z. B. Jod, alkalische Erden, Metalloxyde und basische Metalloxyde u. s. w. *aus ihren Lösungen in gewissen Menstruen niederzuschlagen*, von einem *contactelektrischen, durch Capillaranziehung unterstützten* Processe einigermaassen abhängig mache. Gewiss liegt in diesen Worten nicht der ganze Vorgang ausgeprägt; man wird sich fragen, warum denn nichtleitende Kohle dennoch einige — wenn auch schwächere — entfärbende Kraft besitze, ja man könnte sagen, die Chevreusse'schen Erfahrungen führten gerade zu entgegengesetzten Folgerungen hin, — allein man muss auch erwägen, dass es keine Kohle giebt, die als absoluter Nichtleiter für Elektricität und Wärme betrachtet werden kann. Wenigstens mag jene Erklärung auf eine anderweitige, als die gewöhnliche, Würdigung des Vermögens der Kohle, aufgelöste Stoffe niederzuschlagen, hinführen; denn auch ich verhehle mir nicht, dass es für *diese* Wirkungsweise der Contactelektricität kaum ein zweites, völlig analoges Beispiel giebt, — was aber gleichwohl die Möglichkeit nicht ausschliesst, dass bei fernerer Betrachtung neue Belege dafür aufgefunden werden können.

Unter den namhaften Chemikern, welche sich, zumal in neuerer Zeit, am erfolgreichsten mit Untersuchungen über das Präcipitations- und namentlich das Entfärbungsvermögen der Kohle befasst haben, verdient Bussy die erste Stelle. Die von ihm gewonnenen Hauptresultate sind in Kürze folgende:

a) *Das Entfärbungsvermögen der Kohle hängt vom Kohlenstoffe, und zunächst von physischen Verhältnissen desselben, ab.* — Bussy unterstützte diesen Ausspruch durch vergleichende Versuche mit den aus schmelzbaren Pflanzen- und

Thierstoffen, mit oder ohne Zuschlag, gefertigten Kohlen, und alle seine Versuche bekräftigten seine Behauptung *in dem bereits oben entwickelten Sinne* (1). Aber Bussy ist bei alle dem die Erklärung für die höhere Wirksamkeit stickstoffhaltiger (Thier-) vor wasserstoffhaltiger (Pflanzen-) Kohle schuldig geblieben, und es dürfte kaum möglich sein, die hier auftretenden Unterschiede blos unter dem Gesichtspuncte der Haarröhrchen-Anziehung und der physischen Zertheilung zu erklären. Bussy glaubt, der Stickstoff und die anderen fremdartigen Bestandtheile der Kohle haben in sofern auf die Entfärbungskraft Einfluss, als sie die Oberfläche derselben auflockern. Diess ist Thatsache, gleichwie es Thatsache ist, dass der Stickstoff für sich kein Entfärbungsvermögen besitzt; aber in der Stickstoffkohle ist das Azot nicht als freier Stoff zu betrachten und auch die durch Glühen mit Kali erhaltene Kohle ist noch keinesweges stickstofffrei. Gleichwohl scheint ein *zu reichlicher* Azotgehalt eher hinderlich, als fördernd, zu wirken. Dem Stickstoff dürfte somit ein *doppelter* Einfluss nicht abzusprechen sein. In ähnlicher Weise verhält es sich wohl auch mit den anderen fremdartigen Bestandtheilen der Kohle, die theils mechanisch zertheilend wirken und somit die Kohlenstoff-Oberfläche vergrössern, theils aber auch, je nach ihrer Natur und Beschaffenheit, den Vorgang des Niederschlagens und Entfärbens auf rein chemischem Wege bald erleichtern, bald hemmen. So kann die rohe Weinsäure durch eine kohlensaures Alkali enthaltende Kohle leichter, als durch gereinigte Kohle, entfärbt werden, in sofern das Alkali die Verwandtschaft des Farbstoffs zur Säure neutralisirt. — Dass der Einfluss der s. g. fremdartigen Bestandtheile bei der Präcipitation anderer, als färbender, Stoffe, noch ungleich mannigfaltiger sein müsse, bedarf keiner Erläuterung.

b) *Die Entfärbungskraft einer und derselben Kohlenart ist in Beziehung auf alle Farbstoffe in der Art gleich, dass jene Kohle, welche den einen Farbstoff am kräftigsten bindet, auch gegen alle anderen Farbstoffe sich am kräftigsten erweist.* Dabei ist jedoch an keine gleichmässige Zahlen-Progression zu denken.

Digitized by Google

c) *Die Kohle bewirkt die Entfärbung* (und Niederschlagung), *indem sie sich mit dem Farbstoffe* (und anderen Körpern) *verbindet, ohne dieselben zu zersetzen, weshalb man die durch Kohle gebundenen Stoffe derselben durch andere Mittel wieder entziehen kann.* — In wiefern dieser Anspruch als gültig anzunehmen sein dürfte, findet sich bereits oben erörtert. Hierher gehört übrigens auch die Wahrnehmung, dass reine, d. h. von s. g. fremdartigen Bestandtheilen successiv befreite Kohle, aus wässeriger Lösung Farbstoffe u. a. niederschlägt, die sie bei Gegenwart gewisser Säuren, saurer oder basischer Salze oder Alkalien, nicht oder nur unvollkommen zu binden vermag, *weil sie keine wirkliche chemische Verwandtschaft zu überwältigen und geltend zu machen* im Stande ist. (Eine nähere Untersuchung des Verhaltens der reinen und unreinen Pflanzen- und Thierkohle gegen die verschiedensten Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln würde, mit Berzelius zu reden, zu sehr interessanten Aufschlüssen führen.)

d) *Kohle, welche zum Niederschlagen an sich leicht schmelzbarer Stoffe gedient hat, erlangt ihr Bindungsvermögen durch erneutes Glühen in verschlossenen Gefässen nicht, oder nur in untergeordnetem Grade, wieder.*

Auf diese theoretisch-praktischen Erörterungen will ich eine Zusammenstellung meiner Erfahrungen über das relative Entfärbungsvermögen verschiedener Kohlenarten folgen lassen, da hieraus manche für die Praxis nicht unwichtige Anwendungen abstrahirt werden können. Als die Production einheimischen Zuckers die auswärtige Concurrenz verdrängen zu wollen schien und die Preise der Knochenkohle mit jedem Vierteljahre in die Höhe gingen, ward Manchem bange wegen der unausbleiblichen Nothwendigkeit der Entfärbung des Sirups mittelst thierischer Kohle, und Preise wurden auf das beste Surrogat der Knochenkohle ausgesetzt, die aber nicht gänzlich errungen worden zu sein scheinen. Diese Besorgniss ist nun *für den Augenblick* beschwichtigt. Inzwischen mag es nicht ohne Interesse sein,

t

is
je
au
Da
zu

c) *Die Kohle bewirkt die Entfärbung* (... les Rückstandes zur
gung), *indem sie sich mit dem Farbstoffe* (... chen nicht constant,
pern) *verbindet, ohne dieselben zu zersetzen,* ... ergerichtete Stoffge-
durch Kohle gebundenen Stoffe derselben ... muss; doch überstieg
wieder entziehen kann. — In wiefern ... brennlichen und ver-
gültig anzunehmen sein dürfte, findet sich ... ser) ⅕ des Gewichts
Hierher gehört übrigens auch die Wahrnehmung ... en - Rückstand brauste
h. von s. g. fremdartigen Bestandtheilen ... theils Thon, der etwas
aus wässeriger Lösung Farbstoffe u. a. ... gnesia nebst Gips ent-
bei Gegenwart gewisser Säuren, saurer ...
oder Alkalien, nicht oder nur unvollkommen ...
weil sie keine wirkliche chemische Verb ... Wasser ward nur eine
wältigen und geltend zu machen im S ... r Reaction erhalten, die
Untersuchung des Verhaltens der reinen ... e etwas Gips hinterliess.
und Thierkohle gegen die verschiedenen ... weniger; *saure gefärbte*
nen Lösungsmitteln würde, mit Berzelius ... *durch die Kohle entfärbt*
interessanten Aufschlüssen führen.) ... *nreinigt. Alkalische ge-*
... *es Resultat dar.* Es ver-

d) *Kohle, welche zum Nieder* ... fahrungen ein Theil an der
schmelzbarer Stoffe gedient hat, ... edeutsamkeit der fraglichen
mögen durch erneutes Glühen in ... selbe ist eigentlich offenbar
oder nur in untergeordnetem Gra ... *nsurrogat* zu betrachten und
... Theer (als Bindemittel), fein
... teinkohlengrus gefertigt, oder
... reichen Verwesungs-Schlamme

Auf diese theoretisch-prakt ... rreste von Gräsern und Halb-
Zusammenstellung meiner Er ... sofort Theer nebst Steinkohle,
färbungsvermögen verschied ... senem Raume, hinzugefügt wor-
hieraus manche für die Pr ... t das W.......'sche Fabricat alle
abstrahirt werden können. ... g sehr billig geliefert werden
Zuckers die auswärtige C ... hinaus die in einigen Ländern
und die Preise der Kno ... *nochenkohle* — ein Stoff, den
Höhe gingen, ward M ... öse Scheu dem Gebote der Noth-
Nothwendigkeit der E ... de — als entbehrlich her-
Kohle, und ...
kohle

... ag es im ersten Augenblicke auf-
... Masse ein so bedeutendes Präci-

die relative Anwendbarkeit natürlicher *Mineral*-Erzeugnisse zum Behufe des Entfärbens kennen zu lernen; vielleicht mag die Zukunft Nutzen daraus schöpfen. In dieser Beziehung ist bis jetzt nichts weiter bekannt geworden, als dass verschiedene Arten von Lignit oder Braunkohle durch Glühen in verschlossenen Gefässen eine die Holzkohle an Wirksamkeit übertreffende Kohle liefern können; dass zu *Ménat (Puy-de-Dôme)* eine Schieferkohle (erdige Braunkohle mit schieferiger Absonderung) vorkommt, von der gerühmt wird, dass ihre entfärbende Kraft jener der Knochenkohle gleich stehe, so wie, dass man sich eine sehr wirksame Kohle verschaffen könne, indem man 100 Th. Thon mit Wasser zu einem Breie anrühre, diesen mit 20 Th. Theer und 500 Th. fein gepulverter Steinkohle möglichst gleichartig mische und hierauf das Ganze, zuvor wohl getrocknet, in einem verschlossenen Gefässe ausglühe.

In einer benachbarten Stadt hat vor anderthalb Jahren ein gewisser W....... eine künstliche Kohle angekündigt, die er, nach seiner Aeusserung, um die Hälfte billiger, als Knochenkohle, darstellen und verkaufen kann. Ich erhielt eine Probe derselben zur Prüfung, deren allerdings günstige Resultate in dem nachfolgenden Verzeichnisse mit aufgenommen sind. Diese Kohle ist grauschwarz, fast durchaus matt, nur an wenigen Stellen metallisch glänzend, von ungleichem, theils feinblätterig-schieferigem, theils mehr körnigem Bruche, der deutlich zeigt, dass vor dem Verkohlen mehrere Substanzen unter einander gemengt worden sind. Die hie und da glänzenden Partien haben das Ansehen verkohlter Strohtheilchen. Zwischen den Fingern lässt sich die Kohle ganz leicht zerbröckeln und zerreiben. Beim Anhauchen entwickelt sie zwar keinen Thongeruch, allein sie haftet der Zunge an. Durch Glühen an der Luft entweicht unter sehr geringem brenzlichem Geruche und kaum alkalisch reagirendem Dunste der Kohlegehalt, wobei die Kohle selbst nicht zum Entflammen geräth, und es hinterbleibt *Thon*, der an den Stellen, wo nur Rothglühhitze stattgefunden, die Farbe des blauen Lettens besitzt, an Puncten aber, die der Weissglühhitze ausgesetzt waren, ein weisses Ansehen

Digitized by Google

darbietet. Das relative Gewichtsverhältniss des Rückstandes zur Kohle ist nach den pyrochemischen Versuchen nicht constant, was beweist, dass das zur Verkohlung hergerichtete Stoffgemenge nicht völlig homogen gewesen sein muss; doch überstieg bei keinem Versuche der Gehalt an verbrennlichen und verflüchtigungsfähigen Stoffen (Kohle, Wasser) $\frac{1}{5}$ des Gewichts der Kohle. Der sehr beträchtliche Aschen-Rückstand brauste wenig mit Säuren auf und war grösstentheils Thon, der etwas kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia nebst Gips enthielt.

Durch Auskochen der Kohle mit Wasser ward nur eine höchst verdünnte Lösung von neutraler Reaction erhalten, die durch Verdunsten in einer Platinschale etwas Gips hinterliess. Weingeist entnahm der Kohle noch weniger; *saure gefärbte Lösungen wurden nur unvollkommen durch die Kohle entfärbt und dafür mit erdigen Salzen verunreinigt. Alkalische gefärbte Lösungen boten ein günstigeres Resultat dar.* Es versteht sich von selbst, dass diesen Erfahrungen ein Theil an der Entscheidung über die praktische Bedeutsamkeit der fraglichen künstlichen Kohle gebührt. — Dieselbe ist eigentlich offenbar nicht als solche, sondern als *Kohlensurrogat* zu betrachten und vermuthlich aus breiigem Thone, Theer (als Bindemittel), fein gehacktem Stroh und gesiebtem Steinkohlengrus gefertigt, oder möglicher Weise auch aus dem thonreichen Verwesungs-Schlamme stehender Wässer, der stets Ueberreste von Gräsern und Halbgräsern etc. enthält, und dem sofort Theer nebst Steinkohle, vor dem Ausglühen in verschlossenem Raume, hinzugefügt worden ist. Immerhin aber verdient das W.......'sche Fabricat alle Aufmerksamkeit, da es unstreitig sehr billig geliefert werden kann und auf spätere Zeiten hinaus die in einigen Ländern schon eingeführte *Menschenknochenkohle* — ein Stoff, den man bei uns nicht ohne religiöse Scheu dem Gebote der Nothwendigkeit fügsam machen würde — als entbehrlich herstellt *).

---

*) In theoretischer Beziehung mag es im ersten Augenblicke auffallen, dass einer so kohlenarmen Masse ein so bedeutendes Präci-

Digitized by Google

Gehen wir nunmehr zur Erörterung der bei den Versuchen über die entfärbende Kraft einzelner Kohlenarten gewonnenen Erfolge über.

Man hat, wie ich glaube, Ursache, alle desfallsigen, selbst die von den geübtesten Chemikern erhaltenen und mit der grössten Gewissenhaftigkeit beobachteten Zahlenresultate nicht als reinste Ausdrücke der Wahrheit zu betrachten, und zwar in Ansehung der Unsicherheit über den *Grad mechanischer Zertheilung* der angewandten Kohlen, über die bei jedem Versuche in Betracht zu ziehenden *Temperatur-Verhältnisse* und endlich über das jederzeit eingehaltene *Verfahren* zur Entfärbung. Die Wichtigkeit namentlich des zweiten der angeführten Momente geht daraus hervor, dass es (z. B. bei Entfärbung vieler wässerigen und weingeistigen Kräuter- und Wurzeln-Auszüge) nicht zu den Seltenheiten gehört, wenn Kohle, die in

---

pitationsvermögen zukommt. Dieses Bedenken ist jedoch nur illusorisch, denn erstlich wirkt *reine* poröse Stickstoffkohle vierzig bis funfzigmal stärker, als *Knochen*- und somit auch W.......'sche Kohle, und zweitens gebührt dem porösen Thone, gleich dem basischphosphorsauren Kalke der Knochenkohle, auch ein Antheil an dem Entfärbungs- und Niederschlagungsvermögen der ganzen Kohlenmasse. Gleichwohl ist auch, was von selbst einleuchtet, der Kohlen-Antheil in dem W.......'schen und jedem andern ähnlichen Surrogate keineswegs stickstofffrei. — Bedarf es, im Vorübergehen gesagt, noch eines Grundes zur Unterstützung der Ansicht, dass dem Stickstoff in seiner Verbindung mit Kohle beim Entfärbungsprocesse eine doppelte Rolle zukomme, so genügt es, an die von Bussy, dann von Payen, Desfosses und anderen Chemikern gemachte Beobachtung zu erinnern, welcher zufolge eine Kohle sich um so wirksamer äussert, je mehr sie beim Glühen mit kohlensaurem Kali zur Cyanbildung abgiebt. Aber das *geeignetste* und *wirksamste Verhältniss von Stickstoff und Kohlenstoff im wechselseitig gebundenen Zustande* vermögen wir vor der Hand noch nicht *in Zahlen* auszudrücken. Wenn somit, unter steter Voraussetzung geeigneter Structur, Porosität und physischer Zertheilung Behufs der Herstellung einer möglichst grossen Oberfläche, der elektrische Werth für die fraglichen Verhältnisse von einiger Bedeutung ist, so versteht sich dieses, um es wiederholt zu sagen, keinesweges vom reinen Kohlenstoffe, sondern von der Wasserstoff- und vorzüglich von der (wasserstofffreien?) Stickstoffkohle.

Digitized by Google

der Kälte eine Flüssigkeit entfärbte, bei gesteigerter Temperatur den gebundenen Farbstoff an das Lösungsmittel theilweise oder ganz wieder abgiebt. Gerade in dieser Beziehung wäre eine ausgedehnte Reihe von Beobachtungen sehr wünschenswerth, und im Gefühle der Wichtigkeit der Sache hat auch die pharm. Gesellschaft der Pfalz sich diesen Gegenstand für eine Preisfrage auserkoren. Um in dieser Beziehung nicht vorzugreifen, habe ich meine eigenen Versuche mehr eingeschränkt, als es wohl ausserdem geschehen sein würde.

Sämmtliche bisherige Beobachter haben die mehr oder weniger fein zertheilte Kohle unmittelbar zu der Entfärbungs-Flüssigkeit gebracht und die Berührung durch Schütteln befördert. Ich glaubte, eine Art von Dumont'schen Filtern um so mehr vorziehen zu müssen, als vielleicht nur auf diesem Wege der Filtration und Verdrängung *grössere* Kohlenmengen, als die Quantitäten der niederzuschlagenden Stoffe *an und für sich* erheischen, vermieden werden können.

Um bei *verschiedenen* Wärmegraden operiren zu können, liess ich den nach unten sich verengenden weissblechenen Cylindern eine Hülse, nach Art der Opodeldok-Trichter, geben, welche Wasser von bestimmten Temperaturgraden aufnehmen konnte. *Koch*hitze hatte ich längst in allen von mir geprüften Fällen überflüssig, in manchen schädlich gefunden, weshalb ich bei *diesen* Versuchen darauf nicht Rücksicht genommen habe.

Alle von mir angewandte Kohle war vom Korne des *feinsten* Schiesspulvers; zu feines Kohlenpulver war aus klaren Rücksichten nicht rathsam. — Die Entfärbungs-Flüssigkeiten waren

1) eine neutrale, nach Bussy's Angabe gefertigte, schwefelsaure *Indig*lösung, $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichts Indigo enthaltend;
2) wässeriger Lakmus-Aufguss;
3) mit Weingeist von 90° bereiteter Curcuma-Auszug;
4) rother Burgunder;
5) wässeriger Heidelbeeren-Auszug;
6) Löwenzahnwurzel-Decoct;

Digitized by Google

7) Fernambuk-Decoct;
8) wässerige Lösung von 1 Th. Runkelrohzucker in 20 Th. Wasser;
9) wässerige Lösung von 1 Th. Colonialrohzucker in 20 Th. Wasser.

Als Normalgewicht wurden überall 10 Grammen Kohle in Anwendung gebracht und die einzelnen Flüssigkeiten bruchweise auf die zuvor mit einer bestimmten Menge destillirten Wassers (oder Weingeists — bei dem Curcuma-Auszuge) imprägnirte Kohle so lange gegossen, als sie noch farblos abliefen. Die in der Kohle am Ende zurückgehaltenen Flüssigkeitsmengen wurden durch eine genaue eben so grosse Quantität reinen Wassers (Weingeists), als ursprünglich zur Imprägnation verwendet worden war, verdrängt.

Die Resultate selbst sind, der Kürze und Bestimmtheit wegen, in relativen Zahlengrössen, mit Uebergehung kleinerer Brüche, ausgedrückt.

(S. die folgende Tabelle.)

Dieser Uebersicht der von mir erhaltenen Resultate, welche eine weitere Entwickelung von Schlussfolgerungen überflüssig macht, habe ich nur noch hinzuzufügen, dass nach meinen Erfahrungen eine für einen gewissen Farbstoff völlig abgestumpfte Kohle es darum nicht immer für alle anderen Farbstoffe ist. So hat mir z. B. manche Kohle, die nicht mehr auf Indiglösung wirkte, gegen Heidelbeeren- und Fernambuk-Aufguss noch einiges Entfärbungsvermögen gezeigt. Diese Beobachtung machte ich jedoch nie an reiner Kohle; es scheint somit, dass die fremdartigen Stoffe einzelner Kohlenarten hierbei vermittelnd eintreten können.

Digitized by Google

Art der Kohle.	Temp. +°	1		2		3		4		5		6		7		8		9	
		Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
Knochenkohle (aus der hies. Rübenzuckerfabrik).	12–15	1 [1]		1 [2]		1 [3]		1 [4]		1 [5]		1 [6]		1 [7]		1 [8]		1 [9]	
	35–40	1,5	1,4	1,2	1,1	1		1,3	1,2	1		1		1		1,3	1,1	1,5	1,4
	60–65	1,8	1,6	1,5	1,3	1,5	1,4	1,6	1,5	1,8	1,7	1	0,8	1,5	1,3	1,6	1,4	1,8	1,6
„ selbst bereitet aus frischen Knochen, lufthaltig.	12–15	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1	1	1,2	1	1,1	1	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1	1,2	1,1
	60–65	1,9	1,7	1,7	1,5	1,7	1,6	1,7	1,6	2,1	1,8	1,1	0,9	1,7	1,5	1,7	1,6	1,8	1,6
„ selbst bereitet aus alt. Knochen, lufthaltig.	12–15	1	0,9	1	0,8	1		1	0,9	1	0,9	1	0,8	1		1		1	
	60–65	1,6	1,4	1,4	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3	1,7	1,4	1	0,8	1,4	1,2	1,4	1,3	1,6	1,5
„ käuflich, bräunlich-schwarz, aus einer Salmiakfabrik.	12–15	1,2	1,1	1,1	1	1,2	1,1	1,2	1	1,1	1	1		1,2	1	1,2	1,1	1,3	1,2
	60–65	1,8	1,7	1,6	1,4	1,5	1,4	1,7	1,5	1,8	1,6	1	0,9	1,5	1,3	1,6	1,5	1,8	1,6
„ unter Rothglühhitze dargestellt.	12–15	0,6		0,5		0,6		0,55		0,5		0,7		0,6		0,6		0,65	
	60–65	—		—		—		—		—		—		—		—		—	
„ käufl., mit Säure behandelt.	12–15	1,9	1,8	1,6	1,4	1,7	1,5	1,6	1,5	1,9	1,8	1,8	1,6	1,7	1,5	1,6	1,5	1,1	1,6
	60–65	2,2	2,1	2	1,8	1,9	1,8	1,9		2,2		1,6		2,1		1,9	1,7	2	1,9
„ mit Säure behandelt, dann mit Pottasche geglüht.	12–15	42		33		25		30		34		22		29		19		21	
	60–65	48		40		29		36		40		30		36		25		26	

Art der Kohle.	Temp. +°	1		2		3		4		5		6		7		8		9	
		Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
Knochenkohle, bei	12—15	1,2	1,1	1,3	1,2	1		1,1	1	1		1,2	1	1,1	1	1,1	1	1,2	1,1
Rothglühfeuer unt. Luftabschluss erhalten, und sodann mögl. luftfrei angewandt.	60—65	2	1,8	1,8	1,7	2		1,8	1,6	1,7	1,4	1		1,8	1,7	1,9	1,7	2	1,8
Blut, mit Kreide ge-	12—15	17	16	14		10		11,5		13,6		9		12		10		10,5	
brannt.	60—65	20	18	18		15		15,4		18,2		9		17		13,7		14,2	
,, mit Pottasche ge-	12—15	46	44	35	34	24	22,6	30	28,3	37	35,2	28	27	34	31,7	24	19,9	25	24
brannt.	60—65	49	47	41	40	31	29	36	34	43	41	26	24	42	41,5	31	29,8	34	32,7
,, mit weisser Kno-	12—15	10	9	7	6,5	6		7		10		9		9,2		9	8,5	9	8
chenasche gebr.	60—65	13	12	19	9,2	8,5		9,3		12,5		9		12,2		11	9,7	11,2	10,1
Leim, mit Pottasche	12—15	34	32	28		14		12		24,7		26,5		20		13	12	16	14,5
gebrannt.	60—65	—		—		—		—		—		—		—		—		—	
Ungebrannter *Kien-*	12—15	42		4		3		2,8		4,2		1,4		3,3		2,9		3,4	
russ.	60—65	—		—		—		—		—		—		—		—		—	
Kienruss, mit Potta-	12—15	13	12	11	10,2	8	7,5	10	9,3	11	10,6	10	9,4	11	10,4	9	8	10	9,2
sche gebrannt.	60—65	15	14,2	13	14	11	10	13	12,2	13	12,8	10		15		12	11,2	12	11
Weinsteinkohle,	12—15	0,5		0,3		0,2		0,25		0,4		0,25		0,36		0,4		0,5	
frisch gebrannt u. erkaltet, lufthaltig.	60—65	0,8		0,4		0,3		0,37		0,6		0,20		0,45		0,6		0,8	

Digitized by Google

Holzkohle, unter Rothglühhit. ber., lufthaltig.	12—15	0,2	0,2	0,15	0,25	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	60—65	0,3	0,3	0,2	0,33	0,3	0,1	0,25	0,3	0,3
„ bei Rothglühhitze ber., lufthaltig.	12—15	0,4	0,3	0,29	0,29	0,3	0,3	0,33	0,4	0,4
	60—65	0,6	0,5	0,39	0,38	0,5	0,3	0,51	0,6	0,7
„ „ „, luftfrei.	12—15	0,5	0,4	0,29	0,42	0,5	0,3	0,3	0,4	0,5
	60—65	0,7	0,62	0,33	0,41	0,7	0,2	0,51	0,65	0,7
„, mit weisser Knochenkohle geglüht, lufthaltig.	12—15	0,6	0,5 0,43	0,31 0,29	0,4	0,36	0,4	0,45	0,5	0,5
	60—65	0,8	0,7 0,61	0,38 0,33	0,5	0,42	0,36	0,52	0,7	0,75
Buchsbaumkohle, lufthaltig.	12—15	0,4	0,3	0.3	0,28	0,29	0,29	0,35	0,3	0,4
	60—65	0,6	0,48	0,4	0,29 0,26	0,37	0,30 0,26	0,42	0,5	0,57
Kohle durch Zerstörung v. Holz mittelst Schwefelsäure.	12—15	0,25	0,22	0,3	0,37 0,32	0,3	0,3	0,2	0,25	0,3
	60—65	0,4	0,26	0,4	0,43	0,4 0,36	0,34	0,25	0,35	0,4
Weidenkohle, lufthaltig.	12—15	0,5	0,4 0,31	0,31	0,39	0,32 0,29	0,23	0,36 0,31	0,5	0,5
	60—65	0,77	0,6 0,51	0,38	0,45	0,38 0,33	0,25	0,4 0,36	0,75	0,75
W.......'sche Kohle.	12—15	1	1	0,9	1	1	1	1	0,9	1
Torfkohle, lufthaltig.	„	0,5	0,5	0,6	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
Verkohltes *bitum. Holz*.	„	0,9	1	0,8	0,9	0,9	1	0,9	0,9	0,9
Belgische *Coaks*.	„	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5

Digitized by Google

Art der Kohle.	Temp. +°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		Max. Min.	Max. Min.	Max. Min.	Max. Min.	Max. Min.	Max. Min.	Max. Min.	Max. Min.	Max. Min.
Coaks aus Backkohlen v. St. Ingbert.	12—15	0,4	0,45	0,4	0,4	0,5	0,45	0,5	0,4	0,4
Engl. *Backkohle* und	„	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Backkohle v. St. Ingbert, beide frei v. Schwefelkies etc.	„	0,3	0,3	0,3	0,25	0,3	0,3	0,25	0,25	0,3

1) 1 = 300 Grammen der Flüssigkeit, entfärbt durch 10 Gr. Kohle.
2) 1 = 150 „ „ „ „ „ „ „ „
3) 1 = 120 „ „ „ „ „ „ „ „
4) 1 = 115 „ „ „ „ „ „ „ „
5) 1 = 210 „ „ „ „ „ „ „ „
6) 1 = 80 „ „ „ „ „ „ „ „
7) 1 = 120 „ „ „ „ „ „ „ „
8) 1 = 80 „ „ „ „ „ „ „ „
9) 1 = 90 „ „ „ „ „ „ „ „

Der quantitative Gehalt an eigentlichem Farbstoffe konnte naturgemäss nur bei 1), 8) und 9) mit Verlässigkeit angegeben werden. Hier stimmen auch die Resultate mit denen von Bussy fast durchgängig überein. Die unter 2) bis 7) verzeichneten Zahlen-Angaben sind in sofern von Interesse, als man auch an ihnen die ungleiche Wirksamkeit verschiedener Kohlenarten wahrnehmen kann. An der Löwenzahnwurzel-Abkochung ist deutlich zu ersehen, dass *Digestion* der Kohle mit dem gefärbten Auszuge keineswegs vortheilhaft ist. Auch geht aus obiger tabellarischer Darstellung hervor, dass zwar grösstentheils, *jedoch nicht immer*, diejenige Kohlenart, welche für die eine Flüssigkeit am empfindlichsten sich äussert, diese Erscheinung auch bezüglich aller anderen gefärbten Flüssigkeiten darbiete. Die an sich interessanten Versuche Vogel's und Duburgua's über vegetabilische Kohlenarten, so wie jene, welche neuerlichst Bartenstein über *verschiedene* Beinschwärze publicirt hat, konnten von mir deshalb nicht benutzt werden, weil sie sich nicht auf feststehende Zahlenverhältnisse reduciren lassen.

Digitized by Google

XLVII.

Ueber die Erhaltung des Holzes.

Von

Dr. A. BOUCHERIE.

(Ann. de chim. et de phys. Juni 1840. p. 113.)

Durch die immer grössere Zunahme der Bevölkerung wird einerseits der Forstcultur viel Boden entzogen, so wie andrerseits dadurch die Consumtion des Holzes vermehrt wird. Die immer weiter sich ausdehnende Industrie trägt gleichfalls zur Vermehrung der Consumtion viel bei.

Hieraus geht die immer dringendere Nothwendigkeit hervor, ein Mittel zur Erhaltung des Holzes aufzufinden. Man hat sich sowohl in England als in Frankreich ernstlich damit beschäftigt, obgleich alle Bemühungen bis jetzt ohne Erfolg gewesen sind.

Die Untersuchungen über die Erhaltung des Holzes lassen sich unter zwei ganz verschiedene allgemeine Kategorien bringen.

Zur ersten Kategorie gehören die Untersuchungen über die der Erhaltung des Holzes beim Schlagen desselben günstigsten Umstände, die wirksamsten Mittel zum schnellen Trocknen und diejenigen Umstände, wodurch seine Veränderung während desselben verhindert werden kann.

Es sind auch Untersuchungen angestellt worden, um das bereits verarbeitete Holz zu erhalten, und eine gehörig geleitete Lüftung ist eines von denMitteln, von denen man die besten Resultate erhalten hat. Ich will nur unter anderen die guten Wirkungen anführen, welche dieselbe am Bord der Schiffe hervorgebracht hat, deren Dauerhaftigkeit sie auf eine merkwürdige Weise befördert, während sie zugleich zur Erhaltung der Gesundheit der Schiffsmannschaft beiträgt.

Zur zweiten Kategorie gehören die Bemühungen, die man angewandt hat, um verschiedene Agentien zu entdecken, womit die Oberfläche des Holzes überzogen wurde, oder die mehr oder weniger tief in die Substanz des Holzes eindringen mussten, um es gegen alle Arten von Veränderungen, denen es ausgesetzt war, zu schützen.

Ich brauche mich hier nicht mit der ersten Gattung von Untersuchungen zu beschäftigen. Uebrigens glaube ich, dass man in dieser Hinsicht zu den vollständigsten Resultaten, die

Digitized by Google

man erhalten konnte, gelangt ist. Ich will nur die Resultate erwähnen, welche man sowohl durch Anwendung von Ueberzügen verschiedener Art, als auch durch Einweichen in besonderen chemischen Agentien erhalten hat, deren Schutzkraft für unfehlbar gehalten wurde.

Die zum Ueberziehen oder Einweichen des Holzes angewandten Verfahrungsarten waren nicht sehr zahlreich. Vorgeschlagen wurden degegen viele Agentien.

Die verschiedenen fetten oder harzigen Ueberzüge sind das älteste Mittel zur Erhaltung. Man bedeckt die Oberfläche des Holzes damit, um den Zutritt der Luft zu verhindern, welche das wirksamste Agens seiner Vernichtung ist, indem sie nicht nur zu den darin vorgehenden Gährungen unerlässlich ist, sondern auch als Vehikel dient, durch welches die Keime der Thiere in seine Substanz gebracht werden. Diese Mittel haben, wie man leicht begreift und wie die Erfahrung lehrt, einen äusserst vergänglichen Charakter. Der Ueberzug löst sich nach und nach ab und hebt auch nicht einmal die Ursachen der innern Gährung auf. Diese Ueberzüge, welche übrigens seit den ältesten Zeiten angewandt wurden, sind in unseren Tagen der Gegenstand neuer Untersuchungen geworden. Da aber das Resultat derselben nur darin bestand, dass man die ohne einen positiven Vortheil angewandten Substanzen änderte, so halte ich für unnöthig, hier die in dieser Hinsicht angestellten verschiedenen Versuche zu erwähnen.

Ganz neuerlich hat man den Vorschlag gemacht, das Holz des Pfahlwerkes mit einer Schicht hydraulischen Kalkes zu bekleiden. Dieses Mittel scheint gute Resultate gegeben zu haben, es ist aber kostspielig.

Nur erst seit einem halben Jahrhundert sind chemische Agentien zur Erhaltung des Holzes vorgeschlagen worden, und die Zahl derer, denen man das Vermögen beilegte, jede Art von Fäulniss zu verhindern, ist beträchtlich. Ich will sie nach einer Abhandlung von John Knowles angeben:

Schwefelsaures Kupferoxyd,
— Eisenoxyd,
— Zinkoxyd,
schwefelsaurer Kalk,
schwefelsaure Magnesia,
Kohlensaures Natron,
— Kali,
kohlensaurer Baryt,
Schwefelsäure,
Chlornatrium,

schwefelsaurer Baryt,
schwefelsaure Thonerde und Kali,
schwefelsaures Natron,
gebrannter Kalk,
salpetersaures Kali,
arsenige Säure,
Quecksilbersublimat.

Seit der Erscheinung der Abhandlung von Knowles sind noch zwei andere Agentien vorgeschlagen und in Anwendung gebracht worden, nämlich Oel und Kreosot.

Es reichen nur die geringsten chemischen Kenntnisse hin, um zu bemerken, dass die grösste Anzahl dieser Körper von Personen gewählt worden ist, denen die Kenntniss ihrer Natur unbekannt war und die nicht die Reactionen zu beurtheilen vermochten, welche sie auf die Elemente des Holzes erzeugen können.

So z. B., ohne von den unlöslichen Körpern zu sprechen, welche offenbar unwirksam sind, will ich nur bemerken, dass alle vorgeschlagenen schwefelsauren Salze, ausgenommen die mit löslicher Basis, durch das Holz zersetzt werden und dass ein Theil der Substanz desselben sich mit ihrem Oxyde verbindet, um eine unlösliche Verbindung zu bilden, während die mitten in der Holzmasse in Freiheit gesetzte Schwefelsäure auf dieselbe ätzend wirkt, ihre Natur schnell verändert und sie in einen Zustand versetzt, der sie der Kohle sehr nahe bringt.

Die Wirkung der schwefelsauren Salze mit löslicher Basis begreift man nur durch die Modificationen, welche sie in der Veränderlichkeit des Saftes bewirken, indem sie sich mit ihm verbinden, und alle bekannt gewordenen Thatsachen leiten auf die Annahme, dass das auf diese Weise eingesalzene Holz, besonders mit concentrirten Auflösungen, weit weniger schnell die Veränderungen erleiden muss, wodurch es zerstört wird.

Diese Bemerkungen lassen sich gleichfalls auf das Chlornatrium und das salpetersaure Kali anwenden.

Man begreift nicht leicht, wie man Schwefelsäure, kohlensaures Natron und kohlensaures Kali als Erhaltungsmittel vorschlagen konnte, denn es war schwierig, Agentien zu wählen, welche wirksamer sind zur Zersetzung. Es bleibt noch zu untersuchen übrig, was man von der Anwendung der arsenigen Säure und des Quecksilbersublimats erwarten konnte.

Die Flüchtigkeit des ersten dieser Körper gestattet nicht, sich desselben zu bedienen, selbst dann nicht, wenn man die

Digitized by Google

Gewissheit erlangt hätte, dass er die Fäulniss hindert, was nicht dargethan worden ist, da die durch seine giftige Wirkung veranlassten Zufälle die Aufgebung dieser Versuche nöthig gemacht haben.

Es lässt sich nicht zweifeln, dass das Sublimat, dem man wegen seiner schützenden Eigenschaft mit Recht grosses Lob ertheilt hat und auf das die in England von Kyan angestellten Versuche die Aufmerksamkeit von Neuem gelenkt haben, in einem hohen Grade diese schützende Eigenschaft besitzt. Aber die Unkosten, welche eben so sehr als die Erhaltung in Betracht zu ziehen sind, stehen der Anwendung dieser Substanz ganz entgegen. Der jetzige sehr hohe Preis des Sublimats würde durch diese neue Anwendung steigen und dem Holze einen Preis geben, welcher sich nicht mit den Bedürfnissen der Consumtion vereinigen liesse.

Uebrigens bestand das Verfahren, welches immer befolgt wurde, um diese verschiedenen Substanzen in das Holz hineinzubringen, darin, dass man dasselbe mehr oder weniger lange in ihre mehr oder weniger verdünnte Auflösung tauchte. Bei diesem Verfahren erreichte man nur eine unvollkommene Durchdringung, denn, um starke Holzstücken auch nur mit Wasser zu sättigen, sind Jahre erforderlich.

Zwei neue Verfahrungsarten zur Erhaltung des Holzes sind seit dem Drucke der Abhandlung von Knowles der öffentlichen Aufmerksamkeit dargeboten worden. Die eine rührt von Bréant, Münzwardein, die andere von Moll, einem deutschen Fabricanten, her.

Die Erfindung von Bréant besteht ihrem Wesen nach in einer sehr sinnreichen Maschine, welche durch Druck Flüssigkeiten in eine Holzmasse von grosser Dicke und bedeutender Länge auf allen Puncten hineindrängt. Ein Bericht der *Societé d'encouragement* hat die durch diesen Apparat bewirkten guten Resultate dargelegt, und man kann an seiner Wirksamkeit nicht zweifeln. Bréant hat daher das Problem der Durchdringung von wissenschaftlichem Standpuncte aus gelöst. Die Frage aber der Anwendung auf die Gewerbe scheint mir noch hinsichtlich ihres Hauptgesichtspunctes, nämlich des der Unkosten, ganz unerledigt geblieben zu sein.

Bei Anwendung dieses Mittels muss man nicht allein den

Digitized by Google

hohen Preis der Maschine, als Betriebscapital, in Rechnung bringen, sondern auch die kostspielige Handarbeit und die unvermeidlichen Reparaturen, und gewiss würde der Preis des Holzes dadurch sehr gesteigert werden.

Das Verfahren von Moll ist weniger bekannt. Es besteht darin, dass man in das Holz Kreosot in Dampfgestalt hineinbringt. Ich konnte mir nicht hinreichende Belehrungen über diese neue Erfindung verschaffen; ich bin aber, zufolge des Preises des Kreosots, geneigt zu glauben, dass die Frage hinsichtlich der Anwendung auf die Gewerbe eben so wenig dadurch gelöst wird.

Diess waren die bekannten Arbeiten, als ich meine Untersuchungen begann. Kaum hatte ich die Idee, welche das Princip meiner Erfindung ist, aufgefasst, kaum hatten einige Versuche mir ihren Werth dargethan, als der Kreis meiner Beobachtungen sich sogleich vergrösserte. Durch Nachdenken kam ich auf Resultate, die eben so wichtig waren, als die Bewahrung vor dem Trockenmoder oder dem feuchten Moder. Nachdem ich das ungeheure Feld der Gewerbe, welche Holz verarbeiten, betreten, so fragte ich jeden Gewerbtreibenden dieser Art besonders. Ich fand dadurch, dass, wenn die Erhaltung des Holzes in allen Fällen unerlässlich war, in dem einen Falle gewissen Arten von Holz die ihnen mangelnde Biegsamkeit, in einem andern Falle Härte, wiederum in einem andern Falle Unbeweglichkeit, fast in allen Fällen aber Unverbrennlichkeit gegeben werden musste. Auch habe ich bei meinen Versuchen eine Reihe von Arbeiten vorgenommen, welche ich der Academie vorlegen will und die mich, wie ich glaube, auf die Entdeckung wirksamer Verfahrungsarten zu folgenden Zwecken geleitet haben:

1) um das Holz gegen den Trockenmoder und den feuchten Moder zu schützen;

2) um seine Härte zu vermehren;

3) um seine Biegsamkeit und Elasticität zu erhalten und zu entwickeln;

4) um das Werfen, welches es erleidet, und die dadurch entstehenden Trennungen, wenn es verarbeitet ist, unmöglich zu machen, wenn es den Abwechselungen der Witterung ausgesetzt wird;

5) um seine Entzündlichkeit und Verbrennlichkeit sehr zu vermindern;

6) um ihm Farben und einen verschiedenen und dauernden Geruch zu geben.

Jede der eben aufgezählten wichtigen Eigenschaften, auf die ich meine Untersuchungen gerichtet habe, wird den Gegenstand eines Capitels dieser Abhandlung ausmachen.

Nur erst nach zweijähriger Beschäftigung mit dieser Arbeit wage ich es, sie der Academie vorzulegen. Die neuen Wege, welche ich einschlug, schienen mir fruchtbar an nützlichen Resultaten zu sein. Ich maasse mir nicht an, zu behaupten, sie ganz erschöpft zu haben, und geschicktere Mäner als ich werden auf denselben Stoff zu vielen verschiedenen und wichtigen Untersuchungen finden. Allein ich habe sie ihnen eröffnet und vorgezeichnet. Vielleicht begegnet es mir, bei der grossen Vorliebe für die von mir beobachteten Thatsachen, dass ich einige Meinungen aufstelle, welche nicht sehr mit den allgemein angenommenen übereinstimmen. Wenn neue Wahrheiten hervortreetn, haben sie gegen Irrthümer zu kämpfen, an deren Stelle zu treten sie bestimmt sind, und wenn ich hierbei mit einer gewissen Kühnheit verfahren bin, so habe ich es nicht ohne eine nützliche Absicht gethan. Uebrigens will ich jetzt nur von dem industriellen Theile und der praktischen Anwendung sprechen. Später werde ich die bereits gesammelten Materialien in einem Werke zusammenfassen. Ich werde meine Bemühung, dieselben zu vervollständigen, so sehr es in meiner Macht steht, fortsetzen.

Von der Erhaltung des Holzes.

Ich habe keine gründlichen Studien über die Ursachen gefunden, welche die Veränderung des Holzes erzeugen. Es ist im Allgemeinen gesagt worden, dass das Holz faule, entweder weil die Feuchtigkeit, in Verbindung mit der Wärme, es in Gährung versetzt, oder weil Würmer in seine Substanz eindringen oder sich selbst darin entwickeln, um sich darin bis in's Unendliche zu vermehren. Niemand aber hat, so viel ich weiss, untersucht, ob die verschiedenen Elemente des Holzes gleichmässig zu dieser Gährung und diesem Wurmfrasse bei-

Digitized by Google

tragen, oder ob einige besondere und von seinem Gewebe ganz verschiedene Theile die einzige Ursache davon sind.

Ich habe mich bemüht, durch Versuche eine in dieser Hinsicht genaue Thatsache darzuthun, und aus meinen Beobachtungen ist der einfache, aber wichtige Satz hervorgegangen, *dass alle Veränderungen, welche das Holz zeigt, aus den darin enthaltenen löslichen Substanzen entstehen.*

Sie allein können beim Zutritt einer gewissen Menge Wasser, dessen Wirkung durch eine angemessene Temperatur unterstützt wird, sich erhitzen, sich zersetzen und eine ätzende Flüssigkeit geben, welche die Holzfaser durchdringt, ihre innere Constitution verändert, ihren Widerstand vernichtet und sie zuletzt in eine Substanz umwandelt, welche in vielen Beziehungen die Charaktere der Ulminsäure zeigt.

Auch sind es diese löslichen Substanzen, welche allein ernährende Eigenschaften besitzen und daher die Entwickelung dieser zahlreichen und verschiedenen Thiere befördern können, welche zuweilen selbst das dichteste Holz so schnell zerfressen.

Die Thatsachen, auf die ich diesen Satz gründe, sind besonders am Eichenholze beobachtet worden. Da dieses Holz grosse Mengen löslicher Substanz enthält und hervorstechende Reactionen mit den Eisensalzen erzeugt, so schien es mir Unterschiede zu zeigen, die sich besser würdigen lassen und schnellere Versuche gestatten. Meine Vermuthungen haben sich verwirklicht. Ich habe folgende Resultate erhalten:

1) Das völlig verfaulte Eichenholz enthält kaum einige lösliche Substanzen und ihre Menge richtet sich immer nach dem Grade der Veränderung seiner Substanz.

Diese Thatsache ergiebt sich, wenn man Sägespäne von Holz wäscht, welches sich in allen Graden verändert hat. Das zusammengegossene Waschwasser wurde concentrirt, indem es mit einer gehörig bestimmten Menge Sand gemengt war, welche gestattet, den Rückstand zu trocknen, ohne dass er sich zersetzte, und das Gewicht der löslichen Substanzen wurde dadurch bestimmt, dass von dem Totalgewichte das Gewicht des Sandes abgezogen wurde.

Die Sägespäne in gutem Zustande hatten mir 5 und 6 p.C. löslicher Substanzen gegeben. Die veränderten Sägespäne gaben immer niedrigere Zahlen, welche sich bis auf 1 und selbst

Digitized by Google

bis blos auf einen ächten Bruch verminderten, wenn die Fäulniss allgemein und sehr vorgerückt war.

Bei mehreren Versuchen beschränkte ich mich darauf, die Veränderung des Holzes nach den mehr oder weniger kräftigen Reactionen zu beurtheilen, welche es beim Zusammentreffen mit den Eisensalzen zeigte. Ich machte auf das verdächtige Stück einen Strich mit der Eisenauflösung, und die Stärke der Färbung gab mir ziemlich genau bei dem angegriffenen Holze an, in welchem Grade der Fäulniss es sich befand. Einige ganz zersetzte Holzstücke zeigten keine Spur von Gerbstoff. Ich erwähne hierbei, dass das nach diesem Verfahren betriebene Studium der Veränderungen gewisser Hölzer auf interessante Bemerkungen leitet. Ich konnte auf diese Weise veränderte Puncte mitten unter gesunden Theilen zerstreut und ganz veränderte lange Striche unter anderen, im natürlichen Zustande gebliebenen Strichen bemerken. Solche Thatsachen lassen an der Gleichartigkeit des Holzgewebes zweifeln.

2) Weicht man dasselbe Gewicht gewaschener Holzspäne und nicht gewaschener, die beide gleich trocken sind, in dieselbe Menge Wasser ein, indem man bei beiden das verdampfende Wasser gleichmässig ersetzt, so bedecken sich die nicht gewaschenen Holzspäne nach einer gewissen Anzahl von Tagen beständig mit einem dicken Schimmel, während nach 6 Monaten die gewaschenen Sägespäne kein Anzeichen von Gährung geben. Untersucht man in diesem Zeitpuncte ihr Gewicht, so findet man, dass das der gewaschenen Sägespäne dasselbe ist, während das der nicht gewaschenen beträchtlich abgenommen hat. Ich konnte nicht entdecken, ob sich während der Veränderung Gase entwickelten, Alles aber lässt mich glauben, dass, wenn ich den Versuch gehörig angeordnet hätte, ich die Bildung dieser Gase hätte wahrnehmen und ihre Natur bestimmen können. Ich behalte mir noch vor, diese Thatsache nebst allem Interessanten, das sie zeigen können, von diesem Gesichtspuncte aus zu betrachten.

3) Wenn man endlich den grossen Würmern, welche das Holz so schnell zernagen, in den Canälen folgt, welche sie in das Holz bohren, so bemerkt man bald, dass sie nur vorrücken, indem sie die vor ihnen sich befindende holzige Substanz verzehren und sie in ganz unfühlbaren Staub oder in

Digitized by Google

Massen verwandeln, in denen man Spuren von faseriger Organisation wiederfindet. Das Holz trat, ehe es durch den Körper des Thieres ging, dem Wasser 3—7 p.C. löslicher Substanzen ab. Nachdem es durchgegangen war, enthielt es eine weit geringere Menge, deren Gewicht sich selten auf 2 p.C. beläuft.

Ich glaube nicht, das Verzeichniss dieser Thatsachen vergrössern zu müssen durch das der Thatsachen, welche ich bei Früchten oder grünen Stengeln beobachtet habe. Ich schloss, dass, da die löslichen Substanzen des Holzes die Ursache der Veränderungen waren, die es erleidet, man, um es zu erhalten, entweder diese löslichen Substanzen durch irgend ein Mittel entfernen oder sie unlöslich machen müsste, indem man Substanzen hineinbrächte, welche es unfähig machten, zu gähren und zu ernähren.

Die Entfernung der löslichen Substanzen konnte nur durch eine Art Waschen bewirkt werden, und obwohl ich es nach der Theorie für unthunlich hielt, so wollte ich doch alles das untersuchen, was Versuche Interessantes an seinen Wirkungen darbieten konnten, und durch Beobachtungen erkennen, wie unzureichend diese Verfahrungsart ist.

Aus den zahlreichen Untersuchungen, in deren Detail ich nicht glaube eingehen zu müssen, geht hervor:

1) dass das Durchdringen des in das Wasser getauchten Holzes äusserst langwierig ist und dass z. B. Stücke Eichenholz von 1 Meter in der Länge und 24 Centimeter im Durchmesser nach zehnmonatlichem Einweichen noch an Gewicht zunahmen. Duhamel hatte schon vor langer Zeit dargethan, dass Parallelepipeden von 2 Zoll Länge und 1 Zoll Dicke erst nach sechsmonatlichem Einweichen nicht mehr an Gewicht zunahmen;

2) dass das eingetauchte Holz nur sehr langsam einen Theil der darin enthaltenen löslichen Substanzen abgiebt und dass selbst nach einem längern Eintauchen dieser Verlust ganz von den äusseren Schichten getragen wird.

Nachdem ich eingesehen hatte, dass die Entfernung der veränderlichen Substanzen nicht thunlich ist, musste ich die Mittel untersuchen, sie in dem Gewebe des Holzes selbst in unlösliche Körper umzuwandeln.

Um zur Auflösung dieses Problems zu gelangen, untersuchte ich zuerst, welche Reactionen die löslichen Substanzen

von Seiten verschiedener chemicher Agentien erlitten, und als ich mich überzeugt hatte, dass alle Salze mit unlöslicher metallischer Basis sie reichlich fällen, so suchte ich dasjenige auf, dessen beide Bestandtheile in doppelter Beziehung, nämlich der erhaltenden Wirkung und der Wohlfeilheit, den grössten Vortheil darbieten.

Das rohe holzsaure Eisen schien mir alle wünschenswerthen Bedingungen zu vereinigen:

1) es ist wohlfeil;

2) sein Oxyd bildet stabile Verbindungen mit fast allen organischen Substanzen;

3) seine Säure besitzt keine ätzende Eigenschaft und ist flüchtig;

4) es enthält endlich die grösste Menge Kreosot, welche eine wässrige Flüssigkeit auflösen kann, und man zweifelt jetzt nicht mehr daran, dass diese Substanz alle organischen Substanzen sehr kräftig gegen die Veränderungen schützt, die sie erleiden können.

Die Thatsachen, auf die ich mich stütze, um diese Eigenschaften darzuthun, sind von zweierlei Art. Die einen, indirecten, sind an sehr veränderlichen vegetabilischen Substanzen oder an Sägespänen dargethan worden, die anderen am Holze selbst, und diese letzteren zeigen sich auf eine so vortheilhafte Weise, um die erhaltenden Eigenschaften des holzsauren Eisens darzuthun, dass sie schon als schlagend und entscheidend angeführt werden können.

Ich will beide anführen.

1) Wenn man eine sehr veränderliche Pflanzensubstanz, wie z. B. Mehl, Brei von Mohrrüben und Runkelrüben, Melonen u. s. w., nimmt (diese unterscheiden sich von dem Holze, dessen Ursprung und Constitution sie haben, nur durch eine grössere Menge darin enthaltener löslicher Substanzen) und sie blos in holzsaures Eisen eintaucht, sie neben nicht auf diese Weise zubereiteten Substanzen sich selbst überlässt, übrigens aber in jeder Beziehung sie bei gleicher Beschaffenheit der Oberfläche dem Zutritte der Luft und der Feuchtigkeit aussetzt, so bemerkt man immer, dass bei hinlänglicher Menge von holzsaurem Eisen die einen völlig geschützt werden, während die anderen den gewöhnlichen Lauf ihrer Veränderungen einschla-

Digitized by Google

gen. Ich habe auf der Tabelle No. 1 das Detail der Resultate zusammengestellt, welche mir das Mehl und der Brei der Runkelrüben zeigten, wenn sie mit verschiedenen chemischen Agentien zusammengebracht oder sich selbst in ihrem natürlichen Zustande überlassen wurden. Die Tabelle kann als Maassstab für den Grad des Schutzes dienen, welchen verschiedene Substanzen gewähren.

Die Versuche mit der Melone sind merkwürdig und scheinen mir eine sehr hohe Idee von der schützenden Wirkung des holzsauren Eisens gegen die so schnelle Zersetzung dieser Frucht geben zu müssen. Bei allen meinen Versuchen ging ich vergleichungsweise zu Werke. Dieselbe Melone wurde in zwei Theile zerschnitten, der eine sogleich auf einen Teller gelegt, der andere in holzsaures Eisen getaucht, nach einigen Stunden wieder herausgenommen und auf einen zweiten Teller neben den ersten gelegt.

Der nicht zubereitete Theil zeigte mir immer die gewöhnliche Veränderung und der zubereitete Theil hatte eine vollkommene Unveränderlichkeit erhalten. Er trocknete allmählig und nahm endlich die Härte des Holzes an.

2) Bei Behandlung von Holzspänen mit holzsaurem Eisen in nicht sehr concentrirter Auflösung, beobachtet man Resultate, die den angegebenen ganz ähnlich sind. Bei den Sägespänen von Eichenholz erscheint wegen Anwesenheit des Gerbstoffes eine sehr dunkle schwarze Farbe, welche durch langes Waschen nicht geschwächt wurde. Das Eisenoxyd hat sich fest damit verbunden und findet sich in der vom Verbrennen dieser Späne erhaltenen Asche in grosser Menge wieder. Werden sie dagegen, ohne zubereitet zu sein, im feuchten Zustande sich selbst überlassen, so werden sie schnell schimmelig. Sobald die Beimengung bewirkt ist, verändern sie sich nicht mehr. Ich konnte kein Anzeichen von Veränderung während eines 6 Monate dauernden Versuches bemerken.

Die zweifache Thatsache des Ueberganges in die schwarze Farbe und der Zersetzung des Salzes durch die organischen Substanzen tritt bei dem Eichenholze mehr hervor als bei den weissen Hölzern.

Um die Frage hinsichtlich der Unkosten zu entscheiden, suchte ich mir von der Menge von holzsaurem Eisen Rechen-

Digitized by Google

schaft zu geben, die durchaus erforderlich ist, um alle veränderlichen Elemente des Holzes unlöslich zu machen, und ich fand, dass $\frac{1}{50}$ von dem Gewichte des grünen Holzes mehr als hinreichend war, diese Wirkung zu erzeugen. Diess konnte leicht dadurch dargethan werden, dass diese Substanzen durch Waschen mit einer bestimmten Gewichtsmenge von Sägespänen abgeschieden und bestimmt wurde, welche Menge von holzsaurem Eisen zugesetzt werden musste, um alle löslichen Substanzen, auf die es seine Wirkung äussern kann, völlig zu fällen.

Ich habe die Ueberzeugung, dass unter den zahlreichen Substanzen, welche die lösliche Substanz des Holzes ausmachen, der Gerbstoff und Eiweissstoff nicht die einzigen sind, welche die Eisensalze unlöslich machen können, ich kann aber die anderen noch nicht genau angeben. Ich unternahm langwierige Untersuchungen über diesen Gegenstand, welche noch nicht beendigt sind. Sie machen für sich selbst eine Arbeit aus, deren Ausdehnung man leicht begreift, wenn man bedenkt, dass dieselbe mit dem Studium dieser Substanzen selbst begonnen werden musste.

Ueber die bei dem Holze selbst erhaltenen directen Thatsachen stelle ich jetzt Versuche an, und um die Zeit des Versuches abzukürzen, wählte ich eine sehr verbreitete Holzart, die besonders zu grossen Fassreifen gebraucht wird, welche sich immer in sehr kurzer Zeit verändern. Dieses Holz wurde nach dem bereits angegebenen Verfahren in holzsaures Eisen eingeweicht. Es wurde von dem Präfect des Departements Gironde eine Commission ernannt, um bei diesen Versuchen gegenwärtig zu sein, und unter den Augen derselben liess ich im December 1838 um die nämlichen Fässer nach meinem Verfahren zubereitete Reifen und gekaufte Reifen in ihrem natürlichen Zustande legen. Die Fässer wurden in die feuchtesten Theile der Keller gebracht. Schon den 10. August des nächsten Jahres zeigte sich eine starke vollständige Veränderung in den natürlichen Reifen, während die, welche zubereitet waren, keine merkliche Modification erlitten hatten. Wenn es sich in Folge langer Erfahrung bewähren sollte, dass das natürliche Holz lange wurmstichig ist, wenn das zubereitete noch völlig unversehrt geblieben ist, so glaube ich, dass man von dem Holze des Kastanienbaumes auf alle anderen Holzarten schliessen kann

und dass man mit grosser Wahrscheinlichkeit eines guten Erfolges mit Holz, das mit holzsaurem Eisen zubereitet ist, wichtige Arbeiten wird ausführen können.

Zuletzt bemerke ich noch, dass, wenn ich dem holzsauren Eisen den Vorzug als erhaltendes Agens gebe, ich nicht gewisse sehr verbreitete Neutralsalze ausschliesse, wie Chlorcalcium und Chlornatrium. Auch diese Salze sind sehr wirksam, aber blos in dem Falle, dass das Holz nicht unaufhörlich eingeweicht ist. Das schwefelsaure Natron hat sich auch sehr bewährt, obwohl es seine Wirkung in umgekehrter Richtung im Verhältniss zu den beiden angegebenen Salzen äussert. Besonders bemerkte ich, dass dadurch das Holz ausserordentlich schnell trocknete. Aus Furcht, dass die Hoffnungen, welche ich auf das holzsaure Eisen als erhaltendes Agens setzte, durch den directen Versuch mit Holz getäuscht werden möchten, bereitete ich einige Dutzend Fassreifen mit Chlornatrium und Chlorcalcium, entweder abgesondert oder gemengt mit holzsaurem Eisen, zu. Diese Reifen wurden gleichfalls um Fässer gelegt, um welche Reifen sich befanden, welche mit reinem holzsauren Eisen zubereitet und wie diese und während derselben Zeit der zerstörenden Wirkung der feuchten Luft der Keller ausgesetzt waren. Sie haben sich wie die mit holzsaurem Eisen zubereiteten vollkommen erhalten und ausserdem hatten sie ihre frühere Biegsamkeit behalten.

Hieraus schliesse ich, dass die erhaltende Kraft der alkalischen Chlorüre gegen das Holz, welches nicht beständig im Wasser sich befindet, gleich der des holzsauren Eisens ist. Ich will in dieser Hinsicht bald Thatsachen von höchstem Interesse anführen.

Von dem Verfahren beim Tränken des Holzes.

Nachdem ich bestimmt habe, welche Substanzen bei Erhaltung des Holzes am wirksamsten waren, musste ich nun ein Mittel aufsuchen, um dieselben tief hineinzubringen. Das zu entdeckende Verfahren muss nicht allein in Absicht auf das wissenschaftliche Resultat vollständig sein, sondern es muss auch die zur Anwendung auf die Gewerbe unerlässlichen Bedingungen der Schnelligkeit und Sparsamkeit in sich vereinigen.

Ich bemerkte zuerst durch zahlreiche Versuche mit ver-

Digitized by Google

schiedenen Holzarten, indem ich sie in verschiedene Flüssigkeiten eintauchte, dass das Einweichen, wofern es nicht ausserordentlich lange fortgesetzt wird, die Substanzen nur bis zu einer geringen Tiefe hineinbrachte *).

Ich dachte hernach an mechanische Mittel, und da ich von der sinnreichen Maschine von Bréant nichts wusste, liess ich einige unvollkommene Apparate verfertigen, mit denen ich kein befriedigendes Resultat erhielt.

Es gelang mir eben so wenig durch Verdünnen der im Innern des Holzes enthaltenen Luft vermittelst gehörig geleiteter Wärme und durch schnelles Eintauchen in die Auflösungen, welche ich in das Innere des Holzes hineinbringen wollte. Bei dieser Verfahrungsart gelang es mir jedoch, verschiedene Flüssigkeiten in das Innere von Baumaterialien von sehr dichter Beschaffenheit hineinzubringen. So konnte ich Theer sehr tief in Bruchsteine und Backsteine hineinbringen.

Dieser Mangel an Erfolg entmuthigte mich nicht, und durchdrungen von der Idee, dass es bei weitem vortheilhafter sei, auf Holz im grünen Zustande zu wirken, als es zuzubereiten, wenn die zu seinem Trocknen erforderliche Zeit es merklich verändert hatte, fiel mir bei, zu untersuchen, ob die Kraft, welche die Circulation während der Vegetation des Baumes bewirkt, nicht noch nach dem Schlagen desselben fortdauere und ob ich mich ihrer nicht als eines Mittels bedienen könnte, um die Masse des Baumes mit verschiedenen Substanzen durchdringen zu lassen, welche geeignet sind, das Holz zu erhalten und ihm neue Eigenschaften zu ertheilen. Ich unternahm in dieser Hinsicht Versuche, und der Erfolg entsprach meinen Erwartungen. Wirklich entdeckte ich das unfehlbare Mittel, in die Canäle selbst, welche die veränderlichen Stoffe enthalten, Sub-

*) Das in die Salzauflösungen hineingebrachte Holz trat an dieselben einen Theil seiner löslichen Substanz ab, welche Verbindungen ausserhalb seiner Masse bildet, wodurch ein Verlust von einem Theile des erhaltenden Körpers herbeigeführt wird, mit dem man immer auf alle mögliche Weise sparsam umgehen muss, um die Unkosten nicht zu hoch zu steigern. Bei einigen Versuchen mit Eisensalzen gingen meine Auflösungen in den Zustand eines Schlammes über.

stanzen hineinzubringen, welche, indem sie dieselben unlöslich machen, ihre Zersetzung verhindern und ihre ernährenden Eigenschaften vernichten mussten.

Ich kannte keine Untersuchung dieser Art; ich wusste blos, dass früherhin Versuche mit grünen Pflanzen und jungen Zweigen angestellt worden waren, um durch die Absorption der Auflösungen von Pflanzenfarbstoffen zu erkennen, welchen Gang der Saft in seinem Laufe nimmt. Diese Versuche waren rein wissenschaftlich, und vor den von mir aufgestellten Thatsachen hatte Niemand diese Grundidee erfasst, die Lebenskraft der Pflanzen als eine industrielle Kraft zu benutzen, vermittelst deren man fast in die ganze Masse des Holzes gewisse Stoffe hineinbringen könnte, welche geeignet sind, ihre Erhaltung zu sichern und ihnen neue Eigenschaften zu verleihen.

Die Thatsache ist übrigens folgende:

Wenn man einen sehr hohen Baum abhaut und den untern Theil in angemessener Jahreszeit in eine schwache oder concentrirte Salzauflösung taucht, so saugt der Baum die Flüssigkeit in bedeutender Menge ein, welche auf diese Weise in sein Gewebe eindringt und bald den höchsten Punct seines Stammes und sogar seine äussersten Blätter erreicht, wenn man ihm eine hinreichende Menge Flüssigkeit darbietet.

Auf diese Weise wurde binnen 6 Tagen im September ein Pappelbaum von 28 Meter Höhe, welcher 40 Centimeter im Durchmesser hatte und dessen unterster Theil blos 20 Centimeter in holzsaures Eisen von 8° eintauchte, ganz von dieser Flüssigkeit durchdrungen und absorbirte davon die bedeutende Menge von 3 Hektolitern.

Da ich zahlreiche Anwendungen dieses ganz neuen Grundsatzes beabsichtigte, änderte ich meine Untersuchungen und Versuche auf tausenderlei Weise ab. Ich stellte Versuche an mit allen Varietäten von Bäumen, die ich mir zu den verschiedenen Zeitpuncten des Jahres verschaffen konnte, und mit einer beträchtlichen Anzahl von Flüssigkeiten von verschiedener Natur. Im Verlaufe dieser Arbeit entdeckte ich merkwürdige und in Absicht auf Pflanzenphysiologie höchst interessante Thatsachen, wodurch noch dunkle Theile dieser Wissenschaft aufgeklärt werden. Da ich in dieser Abhandlung nur von der Durchdringung der Gefässe in Absicht auf die Anwendungen derselben

Digitized by Google

sprechen will, so behalte ich mir für eine andere Abhandlung die Thatsachen vor, welche die innere Organisation des Holzes, seine Krankheiten, den Gang des Saftes u. s. w. betreffen.

Um meinen Beobachtungen grössere Klarheit zu geben, will ich diesen Theil meiner Abhandlung in Paragraphen abtheilen, welche sich auf jede der Einzelheiten des Verfahrens beziehen.

Ueber die Mittel, welche man anwenden muss, um die Durchdringung der Bäume mit den wenigsten Unkosten zu bewirken.

Bei meinen ersten Versuchen richtete ich Bäume, welche unten abgesägt waren, durch angemessene Mittel in die Höhe und liess ihren untersten Theil in Recipienten tauchen, welche mit der Flüssigkeit angefüllt waren, die ich in dieselben hineinbringen wollte. Die Absorption wurde vollkommen bewerkstelligt, aber in Beziehung auf Schnelligkeit und Wohlfeilheit fanden grosse Nachtheile bei diesem Verfahren statt, weil das Gewicht eines grünen Baumes von bedeutendem Durchmesser sehr beträchtlich ist und weil es nicht hinreichend ist, kräftige Mittel anzuwenden, um ihn aufzurichten, sondern man noch einen festen Stützpunct aufsuchen muss, um ihn in dieser Lage zu erhalten. Nun befindet sich aber dieser Stützpunct oft nur in einer beträchtlichen Entfernung von dem Stücke, welches man zubereiten will. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, stellte ich Untersuchungen an, ob das Einziehen der Flüssigkeit nicht gleichmässig in allen Lagen des Baumes stattfinde, und nachdem ich gefunden hatte, dass es immer gleich kräftig vor sich geht, so entschloss ich mich, mit dem Baume, indem er auf dem Boden lag, die Operation vorzunehmen, indem ich an seinem untersten Theile auf das Genaueste einen Sack aus undurchdringlicher Leinwand anbrachte, welcher die Stelle des Gefässes vertrat. Auf diese Weise verfuhr ich mit Erfolg sehr oft.

Erst später kam ich auf den Gedanken, ob ich nicht den Baum auf die Weise zubereiten könnte, dass ich ein Loch in seinen Stamm machte und dasselbe durch angemessene Mittel mit einem Gefässe, welches mit der Flüssigkeit angefüllt war, in Verbindung setzte. Diess gelang mir ausserordentlich gut, und indem ich die Natur der Flüssigkeiten abänderte und die zum Aufnehmen der Flüssigkeit bestimmten Löcher für jede der-

Digitized by Google

selben vervielfältigte, konnte ich denselben Stamm mit verschiedenen Substanzen tränken und die verschiedenartigsten Zufälle erzeugen. Ich verweile jetzt nicht bei dieser Art von Thatsachen, welche eines Tages wichtig werden können. Ich bemerke blos, dass bei dieser Art der Durchdringung die Flüssigkeiten oben und unten in alle Saftröhren hineingebracht worden waren, die mit dem Instrumente geöffnet wurden, jedoch mit dem Unterschiede, dass die durchdrungene Säule ihre Dicke bis zu einer beträchtlichen Höhe beibehält, während sie bei Annäherung an die Wurzeln schnell abnimmt.

Ich suchte dieses Verfahren der Zubereitung zu vereinfachen und es in seinen Resultaten zu vervollständigen. Um diesen Zweck zu erreichen, wandte ich ein neues Verfahren an, welches mir schon gute Resultate gab. Ich will es sogleich angeben.

Nachdem ich von dem Baume diejenigen Zweige abgehauen hatte, welche meiner Erfahrung zufolge zu einem guten Einziehen der Flüssigkeit nicht unerlässlich sind, durchbohrte ich ihn da, wo er am dicksten ist, mit einem Instrumente, durch welches ein Canal von 2 Centimeter im Durchmesser entstand. In diesen Canal brachte ich eine Säge mit grossem Schnitte, mit der ich die Oeffnung rechts und links in gerader Linie fast bis zu einem Zolle von der Oberfläche erweiterte. Ich öffnete auf diese Weise den grössern Theil der Saftröhren des Stammes und liess doch deren genug auf zwei entgegengesetzten Puncten, um den Baum in seiner verticalen Lage zu erhalten. Nach Beendigung dieser Arbeit bedeckte ich alle offenen Theile mit getheerter Leinwand, welche ich sehr gut befestigte, und brachte in eines der runden Löcher, welches ich nicht verschlossen hatte, eine Röhre, die mit einem Gefäss in Verbindung stand.

Ob die einziehende Kraft in verschiedenen Zeitpuncten des Jahres dieselbe, oder ob sie in jedem derselben verschieden ist, je nach den Arten von Bäumen, bei denen sie beobachtet wird.

Meine Verhältnisse gestatteten mir nicht, hinreichend zahlreiche Beobachtungen anzustellen, um diesen Gegenstand zu erschöpfen. Ich kann nur eine geringe Anzahl von Thatsachen

darbieten, welche beweisen, wie interessant das allgemeine Studium derselben sein würde und zu welchen unerwarteten Resultaten es führen könnte.

Im Allgemeinen ist der Winter eine Zeit der Ruhe für den Umlauf der Säfte in den Pflanzen. In keinem Falle aber ist diese Ruhe für irgend eine Art vollständig. Ich habe mich durch Versuche überzeugt, welche ich mit Eichen, Weissbuchen und Platanen im December und Februar angestellt habe. Ich sah in diesen kalten Monaten die Flüssigkeiten mehrere Fuss hoch steigen, aber niemals so hoch wie im Frühling, Sommer oder Herbst. Von diesen drei letzten Jahreszeiten schien mir der Frühling einer vollständigen Durchdringung am wenigsten günstig, und der Herbst giebt die besten Resultate. Die Thatsache widerspricht Allem, was bis jetzt angenommen wurde. Die Botaniker betrachten den Frühling als den Zeitpunct des Jahres, wo die Bewegung des Saftes am meisten thätig ist. Diess hängt wahrscheinlich davon ab, dass man keinen Unterschied zwischen den Bewegungen des Saftes auf der Oberfläche und den Bewegungen im Innern des Baumes gemacht hat. Ich habe Grund zu glauben, dass sie nicht in demselben Zeitpuncte erfolgen, und ich könnte zur Unterstützung dieser Meinung einige Thatsachen angeben, welche dieselbe bestätigen. Aber das Resultat, wozu sie mich leiten, weicht so sehr von dem ab, was man bis jetzt angenommen hat, dass ich fürchte, unrichtig beobachtet zu haben. Ich bin jetzt mit der Wiederholung meiner Versuche beschäftigt, und wenn sie nach verschiedener Abänderung das, was ich bereits beobachtete, bestätigen und aufklären, so will ich es in der nächsten Abhandlung niederlegen.

Es findet eine merkwürdige Ausnahme gegen dieses Gesetz statt, wonach sich die Bewegung des Saftes richtet. Sie kommt bei den harzigen Bäumen vor, welche ihre grünen Blätter bis zum Frühjahre behalten, weil die Kreisbewegung bei ihnen den ganzen Winter fortdauert. Ich überzeugte mich davon, indem ich mit dieser Art von Bäumen im December und in den ersten Tagen des Januars Versuche anstellte. Es war mir in dieser Zeit des Jahres immer möglich, ihren ganzen Stamm zu tränken. Diese Thatsache liess sich voraussehen, denn die Fortdauer des frischen und grünen Zustandes der Blät-

Digitized by Google

ter, welche eine Neigung haben zu vertrocknen und nachher abfallen, kann nur dadurch entstehen, dass ihnen unablässig durch die Saftbewegung Flüssigkeiten zugeführt werden.

Wenn aber die Saftbewegung bei dieser Classe von Bäumen weit länger fortgeht als bei den anderen Arten, so tritt sie, wenn sie aufgehört hat, weit später wieder ein *). Ich bemerkte, dass der neue jährliche und tiefe Kreislauf sich im Juni noch nicht gezeigt hat, und durch Bestätigung dieser Thatsache war mir gestattet, eine andere zu beobachten, die der Erwähnung verdient.

Den 25. Mai 1839, nachdem ich eine ausgeschlagene Fichte von 18 Zoll Durchmesser und sehr bedeutender Höhe hatte abhauen lassen, wurde sie an einen benachbarten Baum aufgehängt. Ich tauchte ihren untersten Theil in ein mit holzsaurem Eisen angefülltes Gefäss ein und setzte den Versuch 8 Tage lang fort. Nach Verlauf dieser Zeit bemerkte ich mit nicht geringem Erstaunen, dass das Niveau der Flüssigkeit in dem Gefässe sich kaum erniedrigt hatte. Ich liess diesen Baum niederwerfen und nachdem ich ihn an verschiedenen Stellen durch Einschnitte untersucht hatte, bemerkte ich, dass er allgemein nicht absorbirt hatte, selbst in seinen unteren Theilen, dass aber in einer Dicke von einem Zoll und in einer Ausdehnung von 15 Metern die nach Südwesten gerichtete Oberfläche sehr getränkt war. Diese Thatsache, ausserdem, dass sie beweist, dass der Saft des Holzes spät in der Fichte in Bewegung gesetzt wird, stellt den Einfluss der Aussetzung, welcher schon bemerkt worden war, in ein helles Licht. Zugleich begreift man dadurch auch die grössere Entwickelung, welche die nach Südwesten gerichtete Oberfläche der Bäume gewöhnlich zeigt.

---

*) Die Bewegung, von der ich spreche, ist die allgemeine Bewegung, welche das tiefe Hineinbringen der Flüssigkeiten gestattet, die ich am Fusse eines abgeschlagenen Baumes anbringe. Sie muss von der gehörig unterschieden werden, welche die Knospen in Blätter umwandelt und die allen Sprossen des Frühjahrs Nahrung darbietet. Diese Bewegung beginnt bei der Fichte im Monat April.

Ob die Durchdringung um so thätiger und kräftiger erfolgt, je gesunder der Baum ist, je zahlreicher seine Zweige und je reichlicher und entwickelter seine Blätter sind.

Von dem Gesichtspuncte der Anwendung auf die Gewerbe aus war es interessant, sich zu überzeugen, ob alle Zweige unerlässlich sind, um die Durchdringung zu bewirken. Denn, wenn man die Bemerkung machte, dass sie nicht ganz nothwendig wären, so würde es möglich sein, mehrere Bäume zugleich zuzubereiten. Ich habe mich durch einige Versuche überzeugt, dass man den grössten Theil des Stammes durchdringen kann, wenn auch die grösste Anzahl der Zweige abgehauen worden war. Jedoch muss man das Büschel am Ende immer stehen lassen.

Wie viel Zeit man zwischen dem Schlagen und dem Zubereiten der Bäume verfliessen lassen kann, ohne die Fähigkeit, sich leicht durchdringen zu lassen, zu zerstören.

Diese Zeit ist je nach den Zeitpuncten des Jahres und den Arten der Bäume veränderlich. Am Ende des Septembers wurde eine Fichte von 40 Centimeter Durchmesser nur 48 Stunden nach dem Schlagen eingetaucht, und doch wurde sie völlig durchdrungen. Im Juni fand derselbe Fall mit einer Platane statt, welche seit 36 Stunden umgehauen worden war. Da ich nur eine geringe Anzahl Bäume zu meiner Verfügung hatte, so wollte ich mich nicht der Gefahr eines längern Wartens aussetzen. Wahrscheinlich aber wäre es mir möglich gewesen, wenn ich länger gewartet hätte, wenn auch nicht den ganzen Baum zu tränken, was niemals von Nutzen ist, doch wenigstens seinen sich zum Bauen eignenden Stamm seiner ganzen Länge nach.

Je mehr man sich in allen Fällen dem Zeitpuncte des Schlagens nähert und je kräftiger auch das Einziehen ist, so nimmt es schnell ab, je nachdem man sich von dem ersten Tage entfernt, und es ist am zehnten Tage kaum bemerkbar. Diese 10 Tage reichen zu einem vollständigen Tränken hin, wenn man die Operation unter günstigen Bedingungen vornimmt. In einigen Fällen konnte ich bemerken, dass die Flüssigkeit in 7 Tagen bis 27 und 30 Meter gestiegen war, als der Versuch mit einer Pappel angestellt wurde.

Digitized by Google

Ob die Mengen verschiedener Flüssigkeiten, welche durch dieses Verfahren hineingebracht werden können, sehr beträchtlich sind, ob ferner die Absorption der neutralen Flüssigkeiten reichlicher erfolgt als die der Auflösungen mit saurer oder alkalischer Reaction.

Von den secundären Thatsachen, welche eine Folge der Einsaugung sind, ist diese vielleicht die merkwürdigste. Die hineingebrachten Mengen der Flüssigkeiten sind wirklich höchst bedeutend.

Eine Platane von 30 Centimeter im Durchmesser absorbirte in 7 Tagen 2,50 Hektoliter Chlorcalcium von 15°, und dieselbe Gattung von Bäumen trocknete in demselben Zeitraume ein Gefäss aus, welches 2 Hektoliter holzsaures Eisen von 6° enthielt. Mit anderen Gattungen erhielt ich immer schnell dieselben Resultate, wenn ich die Operation unter günstigen Umständen vornahm. Diese merkwürdigen Thatsachen liessen sich gewiss nicht voraussehen. Alles liess dagegen glauben, dass die Lebenskraft der Gefässe durch das Zusammentreffen mit Flüssigkeiten vermindert werde, die so verschieden von denen sind, welche sie von Natur führen, und dass dadurch eine Verminderung der Absorption bewirkt werden würde. Die Erfahrung hat bewiesen, dass diess wirklich nicht der Fall ist. Ich will aber genauere Resultate anführen.

Den 5. August tauchte ich das Ende eines Platanenzweiges in Chlorcalcium von 15°. Er wog in diesem Zeitpuncte 2620 Gr. Nachdem ich den Versuch den 13. beendet hatte, sah ich, dass er 2000 Gr. Chlorcalcium eingesogen und dass sein Gewicht auf 2466 Gr. sich vermindert hatte.

Ein zweiter Versuch, welcher gleichfalls den 5. August mit Platane angestellt wurde, gab mir ähnliche Resultate. Der Zweig wog 2880 Gr. beim Anfange des Versuches. Den 13. zeigte er noch dasselbe Gewicht und hatte 2430 Gr. Chlorcalcium absorbirt.

Ein dritter Platanenzweig, welcher 4000 Gr. wog, hatte nach achttägiger Eintauchung nur 880 Gr. holzsaures Eisen von 8° eingesogen. In diesem Falle war die Absorption des holzsauren Eisens verhältnissmässig weit weniger beträchtlich als die des Chlorcalciums. Alles liess glauben, dass dieses Resultat davon herrührte, dass dieses Salz, indem es als adstringirendes Mittel

wirkt, die Gefässe zusammenzieht und auf diese Weise ihren Inhalt sehr vermindert. Der zusammengeschrumpfte Zustand, worin sich die Blätter immer befinden, zeigt eine Wirkung dieser Art an, welche sich nicht zeigt, wenn man Chlorcalcium *) anwendet. In diesem letztern Falle bleibt das Blatt weich und selbst biegsam, nachdem es zwei Jahre sich selbst überlassen war.

Das Volumen von dem Molecüle des Körpers, welchen man hineinbringen will, spielt gewiss auch eine merkwürdige Rolle. Es wird vielleicht nicht unmöglich sein, dasselbe vergleichungsweise zu messen, indem man beim Einziehen Gefässe von verschiedenen Holzarten gebraucht, und ein Erfolg in dieser Hinsicht kann einen neuen Weg eröffnen und der Analyse Mittel darbieten zur genauen Abscheidung von Körpern, die bisher nicht anders untersucht werden konnten, als nachdem sie eine Modification in ihrer Natur erlitten hatten, welche durch die Mittel veranlasst wurde, die zur Abscheidung derselben angewandt worden waren.

Um mir von den Mengen der verschiedenen absorbirten Substanzen Rechenschaft zu geben, wiederholte ich sehr oft die so eben angegebenen Wägungen und erhielt immer ähnliche Resultate bei denselben Arten von Bäumen. Immer wurden die gleichen Substanzen in grosser Menge aufgenommen oder nur in geringer Menge. Alle neutralen Salze gehören zur er-

*) Ich will bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass die Modificationen, welche die Blätter unter dem Einflusse der verschiedenen Agentien zeigen, die man durch Absorption in den Stamm dringen lässt, mir gestatteten, mit grosser Genauigkeit die Giftigkeit verschiedener Substanzen zu messen. Als ich zu derselben Stunde desselben Tages Pappelzweige von derselben Grösse, welche von demselben Baume in derselben Höhe abgerissen worden waren, in verschiedene Gefässe getaucht hatte, welche Wasser, Chlorcalcium, Chlornatrium, holzsaures Eisen, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, arsenige Säure, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, Quecksilberchlorid u. s. w. enthielten, so bemerkte ich, dass die Absorption der fünf ersten Flüssigkeiten immerfort durch die gesund gebliebenen Blätter bewirkt wurde, während schon lange das ganze Einziehen bei den Zweigen mit verwelkten und eingeschrumpften Blättern aufgehört hatte, welche in die anderen Auflösungen eintauchten.

Digitized by Google

sten, alle sauren oder alkalischen Salze dagegen zur zweiten Classe.

Um aufzufinden, welches Verhältniss zwischen den Mengen der in die Zweige hineingebrachten Substanzen stattfinde, so wie zwischen denen, welche durch den Stamm der Bäume selbst absorbirt waren, nahm ich meine Zuflucht zur Einäscherung der Substanzen nach ihren verschiedenen Theilen und ich konnte mich überzeugen, dass die Resultate nicht sehr hervorstechende Unterschiede darboten.

Ob die Durchdringung immer vollständig ist.

In den meisten Hölzern findet man eine Centralröhre, von veränderlichem Durchmesser, welche dem Tränken widersteht. In den harten Hölzern erhalten sich die mittelsten Theile des Kernes in ihrem natürlichen Zustande.

Diese Thatsache verdient Beachtung und scheint mir hinsichtlich ihrer Resultate sehr fruchtbar zu sein, sowohl in industrieller als physiologischer Beziehung.

Bei den meisten Hölzern halten die, welche das Holz verarbeiten, diesen mittleren Theil für den, welcher am wenigsten Widerstand leistet und am meisten dem Verderben ausgesetzt ist. Er wird nicht getränkt, weil darin keine Circulation, kein Leben mehr stattfindet. Es ist abgestorbenes Holz, welches inmitten der vollkommen lebendigen Theile abgesetzt wurde. Mehrere interessante Beobachtungen unterstützen diese Ansicht, welche darauf leiten kann, die Qualität der Hölzer besser zu beurtheilen. So bemerkte ich auch, dass diese Nichtdurchdringung an anderen Stellen als im Mittelpuncte der Stämme sich zeigte. Sie findet sich unter allen möglichen Formen vor und mit einer an verschiedenen Puncten desselben Stammes veränderlichen Ausdehnung. Neben einem Streifen, einer Faser, welche völlig durchdrungen ist, findet sich ein andrer Streifen, andre Fasern vor, welche es nicht sind, und diess wiederholt sich sehr oft an demselben Stamme. Es fragt sich nun, was die Ursache davon ist. Eine geringe Aufmerksamkeit reicht hin, um sie in den meisten Fällen materiell aufzufinden und sie durch Schlüsse zu bestimmen, wenn sie nicht so deutlich hervortritt. Diese Zufälle rühren gewöhnlich von einem Hindernisse der Circulation her, und fast immer findet man an der Basis der nicht

Digitized by Google

durchdrungenen Bündel einen Knoten oder einen faulen Fleck. Es konnte daher während des Lebens dieser Theile des Stammes keine Bewegung entstehen, und man darf sich daher nicht wundern, dass nach dem Schlagen keine Durchdringung stattfinden kann. Abgestorbenes Holz muss schneller zerstört werden als das daneben befindliche, weil es seit langer Zeit den Einflüssen unterliegt, durch welche alle organischen Substanzen verändert werden. Ich weiss wohl, dass eine solche Meinung gewagt ist, aber ich sehe auch ein, dass die zur Unterstützung oder Widerlegung dieser Meinung angestellten Untersuchungen sehr merkwürdig sein können. Ich zeige hierdurch den Weg.

Diese Unregelmässigkeit der Durchdringung erzeugt zuweilen sehr merkwürdige Zufälle. Ich besitze Holzstücken, welche dadurch das Aussehen von Marmor haben *).

Die Nichtdurchdringung der mittelsten Theile des Kernes der Eichen, Rüstern u. s. w. betrachte ich gleichfalls als einen Beweis, dass die Circulation seit langer Zeit aufgehört hat. Es ist diess ebenfalls eine in der Mitte des lebendigen Holzes abgesetzte abgestorbene Substanz. Dieser Satz muss zahlreiche Widersacher finden, denn das Innere der Eiche wird im Allgemeinen als derjenige Theil des Holzes betrachtet, welcher den meisten Widerstand leistet. Diesem Einwurfe wird folgende Thatsache begegnen.

Herr Emery, Oberingenieur der Brücken und Landstrassen, hat mir versichert, er habe in einem Pfahlwerke von Eichenholz bemerkt, dass alle, übrigens ganz oder doch fast ganz am äusseren Theile gesunden Stücken im mittelsten Theile ganz wurmstichig waren und dass diese Veränderung immer bei dem Eichenholze unter denselben Umständen stattfände.

Ich bemerke dazu noch folgendes: Bei der Unterscheidung, die man gewöhnlich zwischen dem Splinte und dem Kerne des Eichenholzes macht, stützt man sich auf den Unterschied der

---

*) Dieser Centraltheil, dieser Kern der meisten Hölzer ist je nach dem Alter verschieden, in Beziehung auf das Volumen des Holzes, worin er sich befindet. Bei sehr alten Bäumen ist er verhältnissmässig beträchtlicher als bei jüngeren. Ich stellte mit einer Fichte von 85 Jahren Versuche an, bei der er mehr als den fünften Theil von dem Inhalte des Holzes einnahm.

Digitized by Google

Farbe, welchen der auf die Achse perpendiculäre Schnitt zeigt. Das Weisse ist Splint und das Dunklere Kern. Nimmt man diese Unterscheidung an, so ist ohne Zweifel der Splint weit veränderlicher als der Kern. Aber die Unterscheidung ist nicht mehr dieselbe, wenn man sie auf die Thatsache der Durchdringung stützt und wenn man als Splint alles das betrachtet, was getränkt wird, und als Kern Alles, was Widerstand leistet. Der Splint erstreckt sich alsdann weit mehr nach dem Mittelpuncte zu und macht drei Viertel von der Masse des Holzes aus *), und dieser Theil allein, welcher durchdringbar ist und in welchem der Kreislauf stattfand, würde hinreichend sein, der Veränderung des Holzes zu widerstehen. Wahrscheinlich hat man aus Mangel an gründlichen Beobachtungen in dem mittelsten Theile des Kernes Eigenschaften angenommen, welche nur in den zwischen dem Kerne und Splinte befindlichen und lebendigen Theilen vorkommen. In diesem Puncte bedarf es, um eine bestimmte Meinung zu bilden, neuer Versuche.

Ich will diese Aufzählung von allen den schlagendsten Thatsachen, welche mit der Durchdringung des Holzes in Verbindung stehen, damit beschliessen, dass ich einen Versuch anführe, wozu diese Untersuchung die Veranlassung gab. Er scheint mir ganz geeignet zu sein, um im Interesse der Erhaltung des Holzes zu entscheiden, welches der beste Zeitpunct für das Schlagen des Holzes ist.

Bekanntlich findet dieses Schlagen immer im Winter statt. Die Anempfehlung, das Holz in dieser Jahreszeit zu schlagen, gründet sich auf die falsche Idee, dass die im Winter geschlagenen Bäume weniger Saft enthalten als die in anderen Jahreszeiten geschlagenen. Diese Gewohnheit dauert seit Jahrhunderten fort, und man scheint nicht geneigt, sie aufgeben zu wollen.

---

*) Alle harten Hölzer gleichen sich nicht hinsichtlich des Volumens des undurchdringlichen Kernes, in Vergleich mit den Theilen, welche zu tränken möglich ist. Während z. B. der Versuch bei den Eichen der Seeküste mir zeigte, dass man drei Viertel der Masse tränken kann, bemerkte ich auch andere Eichen, die, obwohl sie auf demselben Boden gewachsen waren, sich doch nur bis auf den zehnten Theil tränken liessen. Sie waren zwar nicht zu derselben Zeit geschlagen worden, ich konnte aber noch nicht entdecken, ob die Jahreszeit die einzige Ursache des Unterschiedes war.

Digitized by Google

Ich glaube jedoch, dass sie der Erhaltung des Holzes wesentlich verderblich ist, und ich bin der Meinung, dass es bei weitem vorzüglicher sein würde, es im Sommer oder noch besser im Herbste zu schlagen. Folgendes ist der Versuch, welcher meine Meinung rechtfertigen soll.

Wenn man, nachdem man einen Zweig oder einen kleinen Baum abgeschnitten hat, an das Ende des Stammes eine in Gestalt eines U gekrümmte Röhre, welche sehr lange Arme hat und bis zum fünften Theile mit Wasser angefüllt ist, befestigt, so bemerkt man, dass die zwischen dem Ende des Zweiges und der Oberfläche des Wassers befindliche Luft sehr stark eingesogen wird. Das Wasser steigt allmählig, erreicht bald eine bedeutende Höhe und bleibt endlich auf einem festen Puncte stehen, wenn die Einziehungskraft nicht mehr wirksam ist. Ich bemerkte zu meinem grossen Erstaunen, dass das absorbirte Luftvolumen fast dem Cubikinhalte des Zweiges selbst gleich kam, dessen kleine Aeste abgeschnitten worden waren.

Dieser Versuch scheint mir für sich selbst zu sprechen. Eine grosse Menge Luft ersetzt offenbar das Wasser, welches durch die Blätter abfliesst. Ich schloss daraus, dass, wenn das Schlagen in der Jahreszeit stattfände, worin der Saft in Bewegung ist, und wenn man, der gewöhnlichen Praxis entgegen, den Baum nicht entblätterte, diese natürliche und reichliche Einführung einer trocknen Luft in die Saftröhren das Trocknen ausserordentlich befördern würde.

Von der Härte.

Ich will das, was ich über die Anwendung des holzsauren Eisens gesagt habe, durch die Bemerkung vervollständigen, dass es nicht allein die Erhaltung sichert, sondern dass auch seine Anwesenheit die Dichtigkeit des Holzes vermehrt und auf die Holzfaser eine ganz eigenthümliche Wirkung zu äussern scheint. Das Holz wird dadurch so hart, dass es, sobald es zubereitet ist, den Schneideinstrumenten oder jeder andern mechanischen Kraft einen ausserordentlichen Widerstand entgegensetzt, welcher zum Wenigsten das Doppelte seines natürlichen Widerstandes erreicht. Alle Handwerker, denen ich solches Holz zu verarbeiten gab, bestätigten mir durch ihre wiederhol-

Digitized by Google

ten Klagen über die Schwierigkeit der Arbeit diese Beobachtung, welche ich für wesentlich halte.

Ueber die Biegsamkeit und Elasticität des Holzes.

Nach Beendigung meiner Untersuchungen über die Erhaltung des Holzes habe ich mich mit der Biegsamkeit und Elasticität desselben beschäftigt.

Diese Eigenschaften werden besonders bei dem Seewesen verlangt. Das diese Eigenschaften zeigende und sie am längsten behaltende Holz ist so hart und von solchem Nutzen, dass man unbedenklich für Masten von Tannenholz aus dem Norden fünfmal so viel bezahlt, als für die, welche aus unseren Tannen von den Pyrenäen oder den Fichten unsers Landes verfertigt sind. Geht man von dieser überaus wichtigen Anwendung aus und durchläuft den ganzen Kreis der Gewerbe, welche Holz verarbeiten, so findet man fast bei jedem Schritte, den man thut, das Bedürfniss dieser Biegsamkeit und dieser Elasticität, welche das Holz beim Trocknen immer mehr verliert.

Ich suchte Mittel auf, diese Eigenschaften in allen Graden im Holze zu entwickeln, ohne seinen Widerstand zu verändern, so dass sie, selbst wenn es nicht äusserlich feucht ist, wodurch diese Eigenschaften erhalten werden, fortdauern und keinem der Einflüsse unterworfen sein könnten, wodurch dieselben so schnell verschwinden.

Blos das Studium der Ursachen, welche diese so günstigen Zustände bewirken, konnte mich auf die Kenntniss der Substanzen leiten, die in die Gefässe eingeführt werden mussten, um sie ihm entweder zu erhalten oder künstlich mitzutheilen. Ich ging daher auf diesem ganz rationellen Wege fort, indem ich die Beobachtung durch Versuche unterstützte, und bin dadurch auf Folgendes geleitet worden:

1) dass die Biegsamkeit und Elasticität des Holzes im Allgemeinen im Verhältniss zu der darin zurückgehaltenen Feuchtigkeit steht, dass diese Eigenschaften nur mit dieser Feuchtigkeit bestehen, deren Anwesenheit immer dargethan werden kann, selbst in dem trockensten und schon lange im Gebrauch befindlichen Holze;

2) dass bei den zahlreichen Ausnahmen diese Eigenschaf-

ten von der organischen Constitution des Holzes abzuhängen scheinen;

3) dass man endlich unter gewissen Umständen sie wahrscheinlich der Zusammensetzung des Holzes selbst beilegen kann, mit Beziehung auf die darin enthaltenen alkalischen Salze.

Ich gehe absichtlich nicht auf wissenschaftliche Erklärungen ein, um die über diesen Gegenstand ausgesprochenen Meinungen zu bestätigen, welche übrigens, obgleich sie sich auf zahlreiche Beobachtungen und Versuche stützen, noch der Bestätigung bedürfen. Ausserdem verfolgte ich dieses Ziel durch Untersuchungen in grossem Maassstabe, welche noch Zeit bedürfen.

Ich beschränke mich jetzt darauf, die Biegsamkeit und Elasticität des Holzes von dem Gesichtspuncte seines Verhältnisses zu der darin enthaltenen Feuchtigkeit zu betrachten, und ich will das Mittel angeben, zu dem ich meine Zuflucht nahm, um nicht allein die Fortdauer dieser Eigenschaften zu bewirken, sondern um sie noch zu vergrössern und sie bis zu einem wirklich ausserordentlichen Grade zu erhöhen. Ich brauchte blos, um dieses Resultat zu erhalten, in das Holz durch die mit der Vegetation in Verbindung stehende Absorption ein zerfliessendes Salz hineinzubringen, welches nicht allein auf die Erhaltung der Feuchtigkeit wirkte, sondern welches auch die Wirkung öliger Körper hervorbrachte, in dem Holze eine Geschmeidigkeit zu entwickeln, welche es bis zu diesem Grade unmittelbar nach dem Schlagen durchaus nicht zeigt.

Bei meinen ersten Versuchen bediente ich mich des Chlorcalciums. Diese Verbindung ist wohlfeil, und ich nahm mir vor, es in allen Fällen anzuwenden. Indem ich aber bedachte, dass eine grosse Consumtion vielleicht den Preis desselben über die zu dieser Anwendung angemessenen Grenzen steigern möchte, so bemühte ich mich, eine noch wohlfeilere Substanz aufzufinden, und ich war so glücklich, an die Mutterlauge der Salzteiche am Meere zu denken, welche ein unbenutztes Product ist, das man künftig zu diesem Zwecke und zu einem andern benutzen könnte, den ich noch angeben will. Diese Mutterlauge besteht hauptsächlich aus zerfliessenden Chlorüren und sie wird in ausserordentlicher Menge erzeugt. Sie gab mir dieselben Resultate wie das Chlorcalcium.

Digitized by Google

Welches übrigens auch das zerfliessende Salz ist, das man wählt, so giebt es immer dem Holze Biegsamkeit und Elasticität in allen möglichen Graden. Diese Eigenschaften treten bei Anwendung sehr verdünnter Auflösungen nicht sehr hervor, concentrirte Auflösungen geben dagegen diese Eigenschaften in hohem Grade. Kurz, sie entwickeln sich in dem Verhältnisse des aräometrischen Grades der angewandten Flüssigkeiten.

Meine Versuche wurden besonders mit Fichtenholz angestellt, welches vielleicht das brüchigste von allen ist. Ich tränkte dasselbe mit concentrirten Auflösungen, um es zu sehr dünnen Bretern zu verarbeiten. Die, welche 3 Mm. Dicke und 60 Centimeter Länge hatten, konnten, ohne zu zerbrechen, der Länge nach gekrümmt werden, man konnte aus ihnen nach jeder Richtung Schraubenlinien bilden oder 3 vollständige concentrische Kreise beschreiben. Sie kehrten sogleich in ihre gerade Richtung zurück, wenn die Kraft aufhörte zu wirken. 18 Monate nach ihrer Zubereitung waren diese Eigenschaften bei ihnen noch nicht geschwächt.

Alles lässt mich glauben, dass diese Salzauflösungen auch die Erhaltung des Holzes sichern können. Um aber desto gewisser zu gehen, menge ich $\frac{1}{5}$ rohes holzsaures Eisen bei.

Es war zu befürchten, dass Farbe oder Firniss auf so zubereitetes Holz nicht fest aufgetragen werden könnten. Ich überzeugte mich aber, dass dieselben eben so fest wie auf gewöhnlichem Holze hafteten.

Die Umstände erlaubten mir nicht, auf diese Weise zubereitetes Holz vergleichungsweise nach seinem Widerstande und besonders in grossen Stücken zu untersuchen, aber auf Befehl des Ministers des Seewesens und der öffentlichen Arbeiten wurden mir Mittel dargeboten, in dieser Hinsicht eine Reihe von Versuchen nach einem grossen Maassstabe anzustellen. Ich bin bereits im Stande, zu versichern, dass dieses Holz, von der Dicke von 4 Decimetern in's Gevierte an, niemals völlig durch die Wirkung der brennenden Sonne, selbst nachdem es ihr ganze Monate ausgesetzt war, getrocknet werden kann. Die wenige Feuchtigkeit, welche es am Tage verlor, nahm es in der Nacht wieder auf, und es geht daraus hervor, dass sein Austrocknen niemals gewisse Grenzen überschreitet. Diese Thatsache ist interessant, wenn man bedenkt, dass Masten unter

gewissen Breitegraden einem Austrocknen ausgesetzt werden, wodurch sie leicht brechen.

Ich will den Nutzen nicht erwähnen, welchen die verschiedenen Gewerbe aus dieser Entdeckung ziehen können, indem ich jetzt nur bei der Hauptsache, der Durchdringung der Gefässe und den daraus hervorgehenden allgemeinen Resultaten verweilen will *).

Von dem Werfen des Holzes und den Mitteln, es zu verhüten.

Das verarbeitete Holz, wie trocken es auch immer ist, nimmt beständig an Volumen zu und ab, je nach den Einflüssen der Atmosphäre. Es entstehen daraus Trennungen, die sehr bedeutend werden, wenn das Holz nicht hinreichend ausgetrocknet war.

Dieses Austrocknen, welches bei dem Holze von mittlerer Dicke schon lange dauert, geschieht bei starken Stücken um so später. Hieraus entspringt der Nachtheil, dass in Verhältniss zu der Masse des jährlich verarbeiteten Holzes ein auf diese Weise den Gewerben entzogenes Capital unthätig liegt.

Diese Nachtheile haben seit langer Zeit die ganze Aufmerksamkeit der Gewerbtreibenden, welche Holz verarbeiteten, auf sich gezogen und die Schiffbauer sehr beschäftigt.

Man suchte ein schnelleres Trocknen zu bewerkstelligen und erlangte diess auch dadurch, dass man gleich beim Schla-

---

*) Ich kann nicht umhin, eine Thatsache anzuführen, die mir zu beweisen scheint, dass die durch die vitale Absorption hineingebrachten Flüssigkeiten wirklich im Innern der Gefässe enthalten sind, deren undurchdringliche Wände sie eingeschlossen halten, selbst nach dem Absterben der Pflanze.

Nachdem ich völlig entwickelte und von starken Auflösungen von Chlorcalcium durchdrungene Platanenblätter sich selbst überlassen hatte, so war ich nicht wenig darüber erstaunt, zu sehen, dass sie sich länger als 2 Monate in dem Maasse, dass der Zutritt der Luft zu ihrer Oberfläche ihr Gewebe zusammenzog und dadurch den Inhalt ihrer Gefässe verminderte, blos durch ihren Stiel eines Theiles der hineingebrachten Substanz erledigten. Wären die Gefässe durchdringbar gewesen, so würden ohne Zweifel die Flüssigkeiten, statt einen so langen Weg einzuschlagen, an dem Puncte selbst abgeflossen sein, wo die Zusammenziehung stattgefunden hatte. In ihrer Entwickelung weniger vorgerückte Blätter, deren Gefässnetz folglich nicht denselben Widerstand darbot, entluden sich unter denselben Umständen an allen Puncten ihrer Oberfläche.

Ich will bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass diese Blätter nach dem Tränken mit Chlorcalcium 18 Monate nach ihrer Zubereitung einen Widerstand zeigten, der zum Wenigsten dem gleich war, den sie am Baume selbst zeigten. Diese Thatsache beweist, dass die Anwesenheit von Chlorcalcium die Kräfte des Pflanzengewebes durchaus nicht vermindert.

Digitized by Google

gen des Holzes das Behauen vornahm. Aber der Verlust an Zeit ist noch beträchtlich, ungeachtet der Hülfe, welche die besser verbundenen Haufen unter Schuppen und auf einem besonders auserwählten Boden leisteten.

Es wurde auch, ohne bessern Erfolg, das vorgängige Eintauchen des Holzes in süsses Wasser oder Salzwasser versucht.

Hinsichtlich des durch Oefen oder Trockenräume bewirkten Trocknens, ungerechnet die grossen Unkosten, die es verursacht, ist man zu der Einsicht gekommen, dass das auf diese Weise zubereitete Holz einen Theil des ihm entzogenen Wassers an der Luft wieder anzieht und sich, wie das andre, wirft.

Endlich bediente man sich des Dampfes. Es war mir nicht möglich, genaue Belehrungen über dieses Verfahren und seine Resultate zu erhalten, und ich konnte mir noch weniger nach der Theorie von den guten Wirkungen Rechenschaft geben, die man dadurch erhalten sollte.

Ich erkannte bald, dass die allmähligen Volumenveränderungen, welche das Holz erleidet, einzig und allein von seiner hygrometrischen Natur herrührten, welche selbst gänzlich von der Porosität und der Anwesenheit der wasseranziehenden Substanzen in seinem Gewebe abhingen.

Das beste Mittel gegen ein solches Uebel bestand offenbar darin, alle Poren zu verschliessen und auf diese Weise zu verhindern, dass die Luft nicht die geringen Wassermengen, welche die einzige Ursache seiner Zusammenziehungen und Ausdehnungen sind, in dem Holze absetze oder sie ihm beständig entziehe.

Indem ich über die Mittel nachdachte, dieses Resultat zu erhalten, wurde ich auf die Bemerkung geleitet, dass die Trennungen sich nur in dem rohen Holze bei einem weit vorgerückten Trocknen desselben zeigten und wenn es auf dem Puncte steht, das letzte Drittel des darin enthaltenen Wassers zu verlieren. Ihm dasselbe zu erhalten, schien mir nachher ein unfehlbares Mittel, dieses bis jetzt unvermeidliche Werfen zu verhüten. Ich verweilte bei diesem Gedanken und schritt sogleich zu Versuchen, um den Werth dieses Mittels zu erkennen.

Alle Thatsachen haben meine Vermuthungen bestätigt. Das unveränderlich innerhalb gewisser Grenzen durch Tränken mit einem zerfliessenden Chlorür feucht erhaltene Holz behielt unveränderlich sein Volumen bei, welcher Abwechselung des Wetters es auch ausgesetzt wurde. Es verändert noch sein Gewicht und selbst in einem weit beträchtlichern Verhältnisse als das natürliche Holz; aber diese Veränderungen erfolgen so, dass dadurch keine Abänderung seiner Gestalt entsteht. Die Fasern bleiben an ihrer Stelle, die Bänder, durch die sie vereinigt wer-

Digitized by Google

den, dehnen sich nicht aus, noch zerreissen sie, und das Holz scheint keinem Einflusse ausgesetzt zu sein.

Um zu beurtheilen, bis zu welchem Puncte dieses Verfahren den Schutz gegen das Werfen leistete, liess ich aus zubereitetem Holze grosse Tafeln von geringer Dicke anfertigen, von denen die einen so gelassen wurden, wie sie aus der Hand der Arbeiter hervorgingen, und die anderen auf einer oder zwei Flächen angestrichen wurden. Diese Tafeln waren noch ein Jahr nachher unbeweglich geblieben, während andere, welche aus natürlichem Holze und eben so verfertigt waren, sich ausserordentlich geworfen hatten.

Die Anwendung von Chlorüren, welche so vortheilhaft ist, um das Werfen des Holzes zu verhüten, bewirkt auch ein weit schnelleres Trocknen desselben. Man erspart alles das, was zur Verdunstung des darin enthaltenen letzten Drittels des Wassers erforderlich ist.

Wenn auf diese Weise diese Eigenschaft dem Holze erhalten worden ist, so kann man es mit Zuversicht zu allen Meubeln und Bekleidungen der Zimmer anwenden, ohne dass man bei den besten Arbeiten die unangenehmen Trennungen zu fürchten braucht.

Wenn man den Chlorüren der Erden $\frac{1}{5}$ von holzsaurem Eisen beimengt, so halten sie ausserordentlich lange.

Ueber die Mittel, die Entzündlichkeit und Brennbarkeit des Bauholzes zu vermindern.

Als ich eingesehen hatte, dass es mir möglich war, dem Holze immer eine gewisse Feuchtigkeit zu erhalten, indem ich es mit den Chlorüren der Erden tränkte, so konnte ich leicht auf den Gedanken kommen, dass ich vermittelst derselben Substanz nicht allein seine Entzündlichkeit sehr vermindern, sondern auch das Verbrennen seiner dem Zutritte der Luft durch das Schmelzen seiner erdigen Salze auf seiner Oberfläche und in seiner Masse entzogenen Kohle sehr erschweren könnte.

Diese Vermuthungen wurden durch Versuche bestätigt. Ich habe mich vollkommen überzeugt, dass das mit diesen Salzen zubereitete Holz sich nur sehr schwierig entzündet und nur ausserordentlich langsam eingeäschert wird, so dass man dasselbe gleichsam als unverbrennbar betrachten und es als solches in den Fällen anwenden kann, wo diese Eigenschaft beim Baue besonders erforderlich ist.

So wurden zwei ganz gleiche Hütten gebaut, die eine aus zubereitetem, die andere aus gewöhnlichem Holze. Um sie zu entzünden, wurde das Feuer mit einer gleichen Menge von Brennmaterialien angemacht. Die letztere war schon zu Asche

verbrannt, als die inneren Wände der erstern kaum verkohlt waren, ohne dass das Verbrennen fortdauerte.

Thatsachen von dieser Art und andere, welche ich absichtlich übergehe, scheinen mir schlagend zu sein und berechtigen mich zu der Annahme, dass das mit erdigen Chlorüren zubereitete Holz sich in einem solchen Zustande des Widerstandes gegen Entzündlichkeit und Brennbarkeit befindet, dass daraus fast die Unmöglichkeit von Feuersbrünsten hervorgeht, nur den Fall ausgenommen, wo sie nicht blos absichtlich angelegt, sondern auch durch nicht zum Gebäude gehörige Stoffe genährt werden.

Ueber die Einführung von Farbstoffen, riechenden und harzigen Stoffen in das Holz.

Um die Aufzählung der verschiedenen Substanzen zu beschliessen, deren Einbringung durch die einsaugende Kraft bewirkt wurde, bleibt mir noch übrig, von den Farbstoffen und von den riechenden und harzigen Stoffen zu sprechen.

Diese beiden letzteren Classen von Substanzen können nur, wenn sie in mit Wasser verdünntem Alkohol oder in verschiedenen ätherischen Oelen aufgelöst sind, eingebracht werden. Das Durchdringen erfolgt alsdann leicht und das Holz behält den Geruch, den man ihm mitgetheilt hat, eben so dauerhaft wie das, welches einen natürlichen Geruch hat. Das mit Harz getränkte Holz besitzt eine ausserordentliche Entzündlichkeit und lässt sich schwer mit Wasser durchdringen. Ich verweile nicht länger bei diesen verschiedenen Eigenschaften.

Die Farbe kann entweder durch mineralische oder durch vegetabilische Substanzen erzeugt werden. Im erstern Falle bringt man keine bereits gefärbte Substanz ein. Man lässt nach einander zwei Körper einziehen, deren gegenseitige Zersetzung die Bildung eines dritten gefärbten Körpers bewirken kann. Ich erhielt mehrere Male eine blaue Färbung, indem ich nach einander ein Eisensalz und blausaures Kali eindringen liess. Wenn man dasselbe Verfahren befolgt und verschiedene Mineralsubstanzen anwendet, so erhält man auch verschiedene Farben.

Die Pflanzenstoffe lassen sich nicht so leicht, wie die vorigen, einbringen. Gewisse Hölzer widerstehen sogar der Durchdringung mit diesen Stoffen, wie durchsichtig auch die ihnen dargebotenen Auflösungen sein mögen.

Indem man darüber nachdenkt, ist die Frage sehr natürlich, ob diess nicht von einer Verschiedenheit der Volumina zwischen den mineralischen und vegetabilischen Molecülen herrührt, und ob man nicht die Saftgefässe der verschiedenen Hölzer zur Messung dieses Volumens benutzen könnte.

Tabelle, welche die Schutzkraft verschiedener Substanzen gegen zenstoffe erleiden, wenn sie sich in günstigen

Alle diese Versuche wurden zu demselben Zeitpuncte mit immer dieselbe Menge Flüssigkeit gegossen wurde, welche verschiedene stimmt werden sollte. Sie wurden in gleichem Zustande der die an demselben Orte sich befanden und in welche man zu derselben ersetzen.

Weizenmehl, 62 Gr. Der Versuch begann den 25. Febr. 1838.

Blosses Wasser	Quecksilber-sublimat.	Schwefels. Eisenoxyd.	Holzsaures Eisen von 8°.	Arsenige Säure.
Um einen Vergleichungspunct aufzustellen, befeuchtete ich die 62 Gr. Mehl mit 30 Gr. Wasser u. beobachtete, dass den 5. März die ganze Masse mit Schimmel bedeckt war und eine grosse Menge von fauligem Gase entwickelte.	Drei Versuche wurden mit diesem Körper angestellt. Bei dem ersten enthielten die 30 Gr. Wasser 2 Decigr. Sublimat. Bei d. 2ten 4 Decigr. Bei d. 3ten 6 Decigr. Nach zweimonatlicher Beobachtung zeigte keine dieser Massen eine Spur von Veränderung.	5 Versuche wurden mit diesem Salze angestellt. Bei dem ersten hielten die 30 Gr. Wasser 2 Decigr. aufgelöst. Bei d. 2ten 4 Decigr. Bei d. 3ten 6 Decigr. Bei d. 4ten 1 Gr. Bei d. 5ten 2 Gr. In allen diesen Fällen wurde der Schimmel nur um einige Tage verzögert. Er war den 12ten Tag bei allen Versuchen vollständig.	Es wurden 8 Versuche angestellt. Der erste mit 1 Decigr. Der zweite mit 2 Decigr. Der dritte mit 3 Decigr. Der vierte mit 4 Decigr. Der fünfte mit 5 Decigr. Der sechste m. 6 Decigr. Der siebente mit 7 Decigr. Der achte mit 8 Decigr. Im ersten Falle hatte d. Schimmel sich erst d. zehnten Tag gezeigt. Im 2ten den 12ten. Im 3ten den 15ten. Im 4ten d. 20. In allen diesen Fällen hatte er in den angegebenen Zeitpuncten nur einen Theil der Oberfl. überzogen und war erst 8 Tage später vollständig. Bei dem 5ten, 6ten, 7ten und 8ten Versuche war d. 25. April kein Schimmel eingetreten.	4 Versuche. Der erste mit 2 Decigr. Der zweite m. 4 Decigr. Der dritte mit 1 Gr. Der vierte m. 2 Gr. Im ersten Falle fing der Schimmel den 10. März an u. war den 16. vollständig. Im zweiten fing er den 12. an und war d. 18. vollständig. Im dritten begann die Veränderung den 15. und war den 20. vollständig. Im vierten fand den 25. April keine Veränderung statt. Es ist zu bemerken, dass bei den zwei letzten Versuchen die arsenige Säure sehr grossen Theils sich im Zustande eines blossen Gemenges befand.

Frische Sägespäne.

Einige mit Sägespänen von frischem Holze angestellte Versuche brachten mich auf den Gedanken, dass 1 Gr. holzsaures Eisen von 8° einen wirksameren

die Zersetzungen angiebt, die gewisse, sehr veränderliche Pflan-
Umständen der Feuchtigkeit und Temperatur befinden.

denselben Gewichtsmengen von Pflanzenstoffen angestellt, auf die Gewichtsmengen der Körper aufgelöst hielt, deren Schutzkraft be- Feuchtigkeit erhalten, indem man sie in ganz gleiche Gefässe brachte, Zeit dieselben Mengen von Wasser goss, um das verdunstende zu

Schutz leiste als 1 Decigr. Sublimat, was den mit dem Mehle und dem Runkelrübenbrei angestellten Beobachtungen entgegen ist.

Uebrigens ist die Veränderlichkeit der frischen Sägespäne bei weitem grösser als die der trocknen, mit welcher Wassermenge man auch die letzteren tränkt. Diese Thatsache ist merkwürdig.

95 Gr. Runkelrübenbrei, in dessen Saft die Substanzen, mit denen Versuche angestellt wurden, in aufgelöstem Zustande gebracht wurden. Der Versuch begann den 25. Febr. 1838.

Natürlicher Brei.	Quecksilbersublimat.	Schwefelsaur. Eisenoxyd.	Holzsaures Eisen von 8°.
Derselbe zeigte den 3. März mehrere schimmelige Puncte. Den 4. nimmt der Schimmel d. dritten Theil der Oberfläche ein. Er ist den 5. März vollständig.	Die mit dem Sublimate angestellten 6 Versuche haben alle die vollständige Schutzkraft dieses Körpers gezeigt. Von diesem Körper wurde im Mindesten 1 Dec. angewandt.	Bei den 6 Versuchen betrug die geringste Menge d. Salzes 3 Decigr. und die grösste $1\frac{1}{2}$ Gr. Den 6. März war Alles völlig geschimmelt.	Es war 1 Gr. dieses Salzes erforderlich, um einen vollkommenen Schutz zu gewähren. Alle Mengen unter 1 Gr. verzögerten mehr oder weniger die Zersetzung.
Holzsäure.	**Schwefelsäure.**	**Schwefelsaur. Kupferoxyd.**	**Schwefelsaur. Zinkoxyd.**
6 Decigr. dieser Säure verhinderten die Veränderung vollständig. Dieser Versuch beweist die Schutzkraft des Kreosots und anderer ätherischer Oele, welche die Holzsäure enthält. Dieser Versuch zeigt zugleich, wie nöthig es ist, die Sättigung der Säure mit Eisen nicht zu weit zu treiben. Letztere bewirkt die Abscheidung d. Kreosots.	Ich wandte von 1 Decigr. bis zu $1\frac{1}{2}$ Gr. an. Die Veränderung wurde in dem letztern Falle kaum einige Tage verzögert.	Dieses Salz, in der Menge von 1 Decigr., 2 Decigr., 5 Decigr., 1 Gr. und $1\frac{1}{2}$ Gr. angewandt, verzögerte die Zersetzung nur um 2 Tage.	Die durch das schwefelsaure Zinkoxyd gegebenen Resultate sind ganz denen d. schwefelsaur. Kupferoxyds gleich.

Digitized by Google

XLVIII.
Literarische Nachweisungen.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Von Wöhler und Liebig. Sept. 1840.

Untersuchungen über das ätherische Oel der Spiraea ulmaria und die salicylige Säure. Von E. Ettling.

Ueber die Cocostalgsäure. Von Bromeis.

Ueber die Chlornaphtalinsäure etc. Von Laurent.

Ueber das sogenannte künstl. Ameisenöl. Von J. Stenhouse.

Zusammensetzung des Elemi- und Olibanumöles. Von Demselben.

Ueber die Zusammensetzung des Cascarill- und des Kümmelöles. Von K. Voelkel.

Ueber die Zersetzung des Mercaptans mit Salpetersäure. Von H. Kopp.

Einige neue, auf die Vergoldung und Verplatinirung der Metalle durch Galvanismus Bezug habende Erfahrungen. V. R. Böttger.

Notiz über das Berlinerblau.

Repertorium der Pharmacie. Von Buchner. 2. Reihe. Bd. XXII. Heft 2.

Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Borsäure. Von Wittstein.

Ueber die Zusammensetzung des Niederschlages, welchen Quecksilberchlorid mit Eiweiss giebt. Von Demselben. (Soll Sublimat enthalten.)

Digitized by Google

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1840.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XIX—XXI.

Digitized by Google

Digitized by Google

A.

Acechlorplatin, über dasselbe, nebst Bemerkungen über einige andere Producte der Einwirkung zwischen Platinchlorid und Aceton, Zeise XX, 193. Beste Darstellungsart desselben, Zeise XX, 200. Eigenschaften desselben, Zeise XX, 202. Analyse desselben, Zeise XX, 204. Dasselbe mit Kalihydrat in Alkohol XX, 216. Dasselbe in Aceton gelöst mit Ammoniak XX, 217. Dasselbe mit einer alkoholischen Ammoniaklösung, XX, 220. Dasselbe mit wässriger Ammoniakflüssigkeit XX, 221. Dasselbe mit Ammoniakgas, Zeise XX, 222.

Aceplatinoxydul, über dasselbe, Zeise XX, 213.

Aceton, über Acechlorplatin, nebst Bemerkungen über einige andere Producte der Einwirkung zwischen demselben und Platinchlorid, Zeise XX, 193. Bemerkungen über die Darstellung desselben, Zeise XX, 195. Destillat von demselben mit Platinchlorid, Zeise XX, 223. Zersetzung desselben durch Kalihydrat und Kalium, Löwig und Weidmann XXI, 54. Ueber die Zusammensetzung desselben, Löwig und Weidmann XXI, 61.

Alaun, über einen neuen, Mohr Nw.*) XXI, 128.

Alaunrohlauge, Untersuchung einer und des Badeschlammes zu Gleissen, Simon XIX, 386.

Aldehyd, Wirkung des Kali's auf dasselbe, Dumas und Stass XXI, 273.

Alkalien, über die vegetabilischen, Bouchardat XIX, 247. Ueber die chemischen Typen und die Wirkung der Alkalien auf die Essigsäure, Dumas XXI, 257. Ueber die Einwirkung derselben auf die Alkohole und verwandte Verbindungen, Dumas und Stass XXI, 267. Wirkung der wasserhaltigen auf Holzgeist, Dumas und Stass XXI, 273. Wirkung der wasserhaltigen auf das Aethal, Dumas und Stass XXI, 275. Wirkung der wasserhaltigen auf das Fuselöl der Kartoffeln, Dumas und Stass XXI, 278. Einwirkung der Alkohole auf dieselben, Dumas und Stass XX, 314. Bemerkung des Herrn Pelouze zu der Note von Dumas und Stass über die Einwirkung der Alkohole auf dieselben XX, 317. Ueber die Einwirkung derselben auf die Alkohole und verwandte Verbindungen, Dumas und Stass XXI, 370. Wirkung derselben und der Säuren auf Ulmin- und Huminsubstanzen, Mulder XXI, 366.

Alkalihydrate, Wirkung derselben auf die Alkohole, Dumas und Stass XXI, 269.

Alkohol, einige Versuche über die Wirkung der Flussspathsäure auf denselben und Terpentinöl, Reinsch XIX, 314. Ueber den von der

*) *Nw.* bedeutet Literarische Nachweisungen.

Bereitung des knallsauren Quecksilberoxydes XIX, 317. Wirkung der Alkalihydrate auf denselben, Dumas und Stass XXI, 269. Wirkung desselben auf den wasserfreien Baryt, Dumas und Stass XXI, 378. Ueber die schwarze Substanz, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf denselben bei höherer Temperatur entsteht, Erdmann XXI, 291.

Alkohole, über die Einwirkung der Alkalien auf dieselben und verwandte Verbindungen, Dumas und Stass XXI, 267 und XXI, 370. Einwirkung derselben auf die Alkalien, Dumas und Stass XX, 314. Bemerkung des Herrn Pelouze zu der Note von Dumas und Stass über die Einwirkung derselben auf die Alkalien XX, 317.

Alkornin, zur Kenntniss desselben, Frenzel Nw. XXI, 255.

Aloëharz, über die Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe, Boutin XIX, 247. Ueber die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe und ihre Anwendung in der Färberei, Boutin XX, 56.

Amalgamirrückstände, Zusammensetzung derselben, Kersten XIX, 118. Rohstein vom Verschmelzen derselben, Kersten XIX, 120. Schlacken vom Verschmelzen derselben, Kersten XIX, 121.

Ameisenäther, über die Einwirkung des Natriums auf denselben, Löwig und Weidmann XX, 427. Darstellung desselben, Nw. XXI, 320.

Ameisenöl, über das sogenannte künstliche, Stenhouse Nw. XXI,

Ameisensäure, über die Fällung des Goldes durch dieselbe und Eisenvitriol XIX, 447. Entstehung derselben bei Zersetzung der Weinsäure durch Mennige, Böttger Nw. XX, 511.

Ammoniak, Verbindungen der Cyanchlorüre mit demselben, Bineau XIX, 6. Ueber die Eigenschaft eines Doppelchlorüres von demselben und Zink, die Oberfläche der Metalle zu reinigen, Golfier-Besseyre XIX, 174. Ueber eine neue Verbindung des Platinchlorüres mit demselben, als Radical der Salze von Gros, Reiset XX, 500. *Schwefelsaures*, über dasselbe, Bineau XIX, 15. Ueber das wasserfreie, Rose XIX, 402. *Schwefelphosphoriges*, Bineau XIX, 16. Wirkung desselben auf Schwefelchlorür XIX, 17. Wirkung desselben auf einige andere Verbindungen, Bineau XIX, 19. *Ulminsaures*, dasselbe bei 140°, Mulder XXI, 215.

Ammoniakverbindungen, neue Untersuchungen über dieselben, Bineau XIX, 6.

Amphodelit, über die Identität desselben mit dem Diploit, Breithaupt XIX, 111.

Anderthalbchlorhuminsäure, über dieselbe, Mulder XXI, 359.

Anilin, über dasselbe, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo, Fritsche XX, 453.

Anilinsalze, über dieselben, Fritsche XX, 456.

Antigorit, über denselben, ein neues Mineral, Schweizer XXI, 105. Analyse desselben, Schweizer XXI, 107.

Antimon, über die Krystallform desselben XX, 71. Ueber das Verfahren zur Unterscheidung des Arseniks von demselben bei der Marsh'schen Methode und die Auffindung von Metallverbindungen in sehr dunkel gefärbten extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten, Elsner XX, 115.

Antimonoxyd, über die Bereitung desselben, Brandes Nw. XX, 384.

Antimonsulfür-Schwefelnatrium, über dasselbe, Kircher Nw. XIX, 128.

Aepfelsäure, über die Darstellung derselben, Bley Nw. XXI, 255.

Apoglucinsäure, über dieselbe, Mulder XXI, 234.

Apparat, über die Construction eines höchst einfachen, zur Vergoldung des Silbers, Messings und Stahls, wie zur Erzeugung von Relief-Kupferplatten sich eignenden Apparats, Böttger Nw. XXI, 319.

Arragonit, über den bleihaltigen von Tarnowitz, Kersten XIX, 128.

Arsen, s. Arsenik.

Arsenige Säure, Entdeckung derselben in dem olivinähnlichen Mineral aus dem Meteoreisen von Atacama und Krasnojarsk, Rumler Nw. XX, 464.

Arsenik, Auffindung desselben XX, 70. Ueber das Verfahren zur Unterscheidung desselben vom Antimon bei der Marsh'schen Methode und die Auffindung von Metallverbindungen in sehr dunkel gefärbten extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten, Elsner XX, 115. Ueber einige Verbindungen desselben mit dem Kobalt, Scheerer und Francis Nw. XXI, 128.

Arsenikstufen, über zwei natürlich vorkommende des Eisens, Scheerer Nw. XX, 511.

Asparagin, über das Verhalten desselben unter hohem Drucke, Erdmann XX, 69. Ueber die Zusammensetzung desselben und des Indigblaues, Marchand XX, 261.

Aethal, Wirkung der wasserhaltigen Alkalien auf dasselbe, Dumas u. Stass XXI, 275.

Aethalsäure, über dieselbe, Dumas u. Stass XXI, 276.

Aether, über einen neuen, die Schmelzung von Platin und eine Reihe von gasförmigen Verbindungen, die sich aus den Elementen des Wassers bilden, Hare XIX, 180.

Aetherbildung, über eine neue Theorie derselben, Rose XIX, 46. Ueber die Eigenschaften des fein zertheilten Platins und die Erscheinungen derselben, Kuhlmann XIX, 50. Ueber dieselbe, Dulk Nw. XIX, 512. Ueber dieselbe, Kuhlmann Nw. XX, 72.

Digitized by Google

Aethyloxydsalze, Einwirkung des Kaliums (und Natriums) auf einige, Löwig u. Weidmann XX, 414.

Augensteine, über morpholithische Bildungen, zur Erklärung der Bildungsgesetze derselben und der Brillensteine aus dem Kreidefelsen von Oberägypten, Ehrenberg XXI, 95.

Aurichalcit, chemische Untersuchung des vom Abtai, Böttger Nw. XIX, 128.

Axinit, Versuch, die chemische Zusammensetzung desselben zu bestimmen, Rammelsberg Nw. XXI, 128.

B.

Badeschlamm, Untersuchung des zu Gleissen und einer Alaunrohlauge, Simon XIX, 386.

Barsowit, über denselben, eine neue Mineralgattung, Rose XIX, 463.

Baryt, Wirkung des Alkohols auf denselben, Dumas u. Stass XXI, 378. Ueber die Zersetzung organischer Substanzen durch denselben, Pelouze u. Millon XIX, 305.

Baryum, Bereitung desselben, des Strontiums und Calciums, Hare XIX, 249.

Bauholz, über die Mittel, die Entzündlichkeit und Brennbarkeit desselben zu verhindern, Boucherie XXI, 476.

Benzoëaether, über die Einwirkung des Natriums auf denselben, Löwig u. Weidmann XX, 422.

Benzoësäure, über Darstellung derselben (aus Benzoë), Euler und Herberger Nw. XIX, 512. Ueber die Zersetzung derselben durch Chlor und Brom, Herzog Nw. XXI, 255.

Benzoylreihe, Beiträge zur Kenntniss einiger Verbindungen aus derselben, Zinin Nw. XIX, 128.

Beraunit, ein neues Glied der Phyllit-Ordnung, Breithaupt XX, 66.

Bergamottöl, über die Zusammensetzung desselben, Ohme Nw. XIX, 128.

Berlinerblau, über die Bereitung einer Auflösung desselben, welche als Saftfarbe und blaue Schreibtinte angenommen werden kann, Karmarsch XX, 175. Neue blaue Tinte aus demselben, Mohr Nw. XXI, 128.

Bernsteinsäure, über die im Retinit, der Braunkohle u. s. w., Cerutti Nw. XX, 512.

Beryllerde, über dieselbe XX, 376.

Berzelius, Schreiben desselben an Pelouze, XIX, 36. Note über die Oxychloride der zusammengesetzten Radicale XIX, 43. Ueber die Galle XX, 73. Analyse des Gusseisens und Stabeisens XXI, 247.

Bibra, Freiherr E. v., chemische Untersuchung einiger Formen des fränkischen Keupergebirges und einiger ihnen aufgelagerter und sie unterteufender Gesteine XIX, 21 u. 80.

Bibromisatin, über dasselbe, Erdmann XIX, 360.
Bibromisatinsäure, über dieselbe, Erdmann XIX, 360.
Bichlorisatin, über dasselbe, Erdmann XIX, 346.
Bichlorisatinsäure, über dieselbe, Erdmann XIX, 348.
Bilifulvin, über dasselbe, Berzelius XX, 108.
Bilin, über dasselbe, Berzelius XX, 77.
Biliverdin, über dasselbe, Berzelius XX, 104.
Bittermandelöl, über einige Zersetzungsproducte desselben, Zinin Nw. XX, 511.
Bitumen, Untersuchung über dieselben, Pelletier und Walter XXI, 93.
Bituminöse Substanzen, Analysen einiger, Boussingault XXI, 398.
Bleigummi, über dasselbe und thonerdehaltiges phosphorsaures Bleioxyd von Huelgoat, Damour XXI, 126.
Bleioxyd, kohlensaures, über dasselbe und das Bleioxydhydrat, Mulder XIX, 70. *Phosphorsaures*, über thonerdehaltiges und das Bleigummi von Huelgoat, Damour XXI, 126. *Chromsaures*, über die Reduction desselben, Marchand XIX, 65. *Apoglucinsaures*, über dasselbe, Mulder XXI, 236.
Bleioxyd-Ammoniak, *ulminsaures*, Mulder XXI, 211.
Bleioxydhydrat, über dasselbe und das kohlensaure Bleioxyd, Mulder XIX, 70.
Bleisacharat, über die Zusammensetzung desselben, Mulder XIX, 187.
Blut, Analyse desselben, Simon Nw. XX, 384.
Blutroth, Einwirkung des Chlors auf dasselbe, Mulder XX, 350.
Borax-Weinstein, über denselben, Soubeiran und Capitaine XIX, 438.
Borsäure, Darstellung derselben, Wackenroder Nw. XX, 384.
Braconnot, Heinr., über den Einfluss der Pflanzen auf den Boden XIX, 498.
Brandes, Rud. und Wilh., Beiträge zur mineralogischen Kenntniss des Teutoburger Waldes und des Wesergebirges XIX, 469. Nachschrift zur vorigen Abhandlung XX, 118.
Brauneisenerz, gemeines, Breithaupt XIX, 106.
Braunkohlenarten, chemische Untersuchung einiger und technische Versuche mit denselben, Reinsch XIX, 478.
Brayera anthelminthica, Untersuchung derselben, Wittstein Nw. XX, 464.
Brechweinstein, zur Bildungsgeschichte desselben, Knapp Nw. XIX, 256.
Breithaupt, Aug., über die in der Natur vorkommenden Eisenoxydhydrate XIX, 103. Ueber die Identität des Amphodelits mit dem Diploit XIX, 111. Ueber das Krystallisationssystem des Eisenapatits XX, 64. Beraunit, ein neues Glied der Phyllit-Ordnung XX, 66. Xanthokon, ein neues Glied der Ordnung der Blenden XX, 67.
Brillensteine, über morpholithische Bildungen, zur Erklärung der Bil-

dungsgesetze derselben und der Augensteine aus dem Kreidefelsen von Oberägypten, Ehrenberg XXI, 95.

Bromcyan-Ammoniak, über das flüssige und feste, Bineau XIX, 10.

Bromisatin, über dasselbe, Erdmann XIX, 358.

Bromsäure, über die Zusammensetzung der natürlichen, Stein Nw. XXI, 480.

Brucin, über dasselbe, Fuss XIX, 510.

C.

Calcium, die Bereitung desselben, des Baryums und Strontiums, Hare XIX, 249.

Campher, über den künstlichen, und das Terpentinöl, Soubeiran u. Capitaine XIX, 312.

Campherbromür, über dasselbe, das Oel aus dem Esdragon, der Sabina und das Cinnhydramid, Laurent XX, 497.

Camphersäure, über die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die wasserfreie, Walter XXI, 241.

Cannabis sativa, Untersuchung derselben, Schlesinger Nw. XX, 512. Analyse derselben und von *Urtica dioica*, Bohlig Nw. XX, 512.

Capaun, C. F., über die Darstellung des unterschwefligsauren Natrons XXI, 310.

Capitaine, s. Soubeiran.

Cascarillöl, über die Zusammensetzung desselben und des Kümmelöles, Völkel Nw. XXI, 480.

Caseate, über dieselben und das Caseïn, Simon XIX, 257.

Caseïn, über dasselbe und die Caseate, Simon XIX, 257.

Catechu, über die Kennzeichen des ächten braunen, Reinsch Nw. XX, 512.

Chabasit, über denselben und den Gmelinit, Rammelsberg Nw. XIX, 512.

Chelidonin, über die Zusammensetzung desselben und des Jervins, Will Nw. XXI, 256.

Chemische Thätigkeiten, über den Zusammenhang zwischen denselben und den elektrischen Thätigkeiten, Schönbein XX, 129.

Chemische Typen, über dieselben und die Wirkung der Alkalien auf die Essigsäure, Dumas XXI, 257.

Chlor, über die Wirkung desselben auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols und Holzgeistes, so wie über mehrere Puncte der Aethertheorie, Regnault XIX, 193 und XIX, 264. Wirkung desselben auf den Methylenäther C_2H_6O, Regnault XIX, 271. Wirkung desselben auf den Schwefelwasserstoffäther des Alkohols, Regnault XIX, 278. Wirkung desselben auf den Schwefelwasserstoffäther des Holzgeistes, Regnault XIX, 279. Ueber die Einwirkung desselben auf das Kohlenwasserstoffgas aus den essigsauren Sal-

zen, Dumas XIX, 310. Einwirkung desselben auf einige thierische Substanzen, Mulder XX, 340. Einwirkung desselben auf das Proteïn, Mulder XX, 340. Einwirkung desselben auf das Blutroth, Mulder XX, 350. Einwirkung desselben auf das Xantho-Proteïn, Mulder XX, 352. Ueber die Zersetzung der Schwefelmetalle durch dasselbe, Fellenberg Nw. XX, 511. Wirkung desselben auf das Sumpfgas, Dumas XXI, 261. Wirkung desselben auf den Jodwasserstoffäther, Dumas u. Stass XXI, 374. Wirkung desselben auf das Sumpfgas, Melsens XXI, 266.

Chloral, über das unlösliche, Regnault XIX, 280.

Chlorätherin, über die Einwirkung desselben auf Schwefelkalium, Löwig u. Weidmann XIX, 426. Verhalten desselben zu Einfachschwefelkalium XIX, 426. Verhalten desselben zu Dreifachschwefelkalium XIX, 428. Verhalten desselben zu Fünffachschwefelkalium, Löwig u. Weidmann XIX, 430. Verhalten desselben zu Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, Löwig u. Weidmann XIX, 433.

Chlorcyan-Ammoniak, über dasselbe, Bineau XIX, 7.

Chlorcyanverbindung, über eine neue, Stenhouse Nw. XIX, 448.

Chloressigsäure, über dieselbe und die Essigsäure, Dumas XIX, 302. Bemerkungen von Dumas, Pelouze, Millon über dieselbe und den Kohlenwasserstoff aus den essigsauren Salzen u. s. w., Liebig Nw. XX, 72.

Chlorgehalt, über den der gebleichten Baumwollengarne, Leykauf XXI, 316.

Chlorhuminsäure, über dieselbe, Mulder XXI, 354.

Chlorindatmit, über dasselbe, Erdmann XIX, 334.

Chlorindopten, über dasselbe, Erdmann XIX, 332.

Chlorindoptensäure, über dieselbe, Erdmann XIX, 335.

Chlorisatin, über dasselbe, Erdmann XIX, 337.

Chlorisatinsäure, über dieselbe, Erdmann XIX, 339.

Chlornaphtalinsäure, über dieselbe und die Producte aus der Einwirkung der Salpetersäure auf die Naphtalinchlorüre, Laurent XX, 499. Ueber dieselbe, Laurent Nw. XXI, 480.

Chlornickel-Ammoniak, über die Zusammensetzung des krystallisirten, und des krystallisirten Jodnickel-Ammoniaks, Erdmann XIX, 444.

Chlorovalerissäure, über dieselbe, Dumas u. Stass XXI, 283.

Chlorovalerossäure, über dieselbe, Dumas u. Stass XXI, 285.

Chlorovalerossäurehydrat, üb. dasselbe, Dumas u. Stass XXI, 287.

Chlor-oxy-Proteate, über dieselben, Mulder XX, 348.

Chlorschwefelsäure, Bemerkung über dieselbe, Regnault XIX, 249.

Chlorwasserstoffäther, über die Wirkung des Chlors auf den des Alkohols und des Holzgeistes, so wie über mehrere Puncte der Aethertheorie, Regnault XIX, 193 u. 264.

Chlorwasserstoff-Chlorhelenin, über dasselbe, Gerhardt XX, 52.

Cholansäure, über dieselbe, Berzelius XX, 95.

Cholinsäure, über dieselbe, Berzelius XX, 83.
Cholsäure, über dieselbe, Berzelius XX, 102.
Chondrin, Beitrag zur chemischen Kenntniss desselben, Vogel XXI, 426.
Chromoxyd, über einige Schmelzfarben aus demselben und chromsauren Salzen, Lüdersdorff XIX, 129.
Chromsäure, über eine leichte Methode zur Darstellung derselben und ihr Verhalten zur Schwefelsäure, Fritzsche XIX, 176.
Chromsaure Salze, über einige Schmelzfarben aus denselben und dem Chromoxyde, Lüdersdorff XIX, 129.
Chrysoberyll, über den vom Ural, Rose XIX, 465.
Cinnhydramid, über dasselbe, das Oel aus dem Esdragon, der Sabina und das Campherbromür, Laurent XX, 497.
Citraconsäure, über dieselbe, Crasso XX, 331.
Citronenäther, über einen neuen, Marchand XX, 318. S. den folgenden Art.
Citronensäure, Untersuchungen über das Verhalten derselben in höherer Temperatur und die daraus hervorgehenden Producte, Crasso XX, 322. Ueber den Wassergehalt der krystallisirten, Wakkenroder Nw. XXI, 256.
Citrus Aurantium, Untersuchung der Samen von *Citrus medica* und *Citrus Aurantium*, Bernays Nw. XXI, 255.
Citrus medica, Untersuchung der Samen von *Citrus medica* und *Citrus Aurantium*, Bernays Nw. XXI, 255.
Cocostalgsäure, über dieselbe, Bromeis Nw. XXI, 480.
Cohäsion, über die einiger Flüssigkeiten, Kopp Nw. XXI, 320.
Contactsubstanzen, Versuche über einige, welche das Verbrennen anderer fördern oder hemmen, Marbach XIX, 144.
Crasso, Gust. Ludw., Untersuchungen über das Verhalten der Citronensäure in höherer Temperatur und die daraus hervorgehenden Producte XX, 322.
Cuprum sulphurico-ammoniatum, Darstellung desselben in schönen Krystallen Nw. XX, 384.
Cyan, über Pelouze's grüne Verbindung desselben mit Eisen, Jonas Nw. XXI, 255.
Cyanchlorüre, Verbindungen derselben mit Ammoniak, Bineau XIX, 6.
Cyanwasserstoff-Ammoniak, über dasselbe, Bineau XIX, 14.

D.

Dämpfe, tabellarische Uebersicht derselben und der Gase nach ihrer Zusammensetzung, Verdichtung und Dichtigkeit, Nw. XX, 464.
Danburit, der, eine neue Mineralspecies, Shepard Nw. XX, 511.
Datteln, Untersuchung derselben, Reinsch Nw. XX, 464.
Destillirte Wässer, über dieselben, Brendecke Nw. XX, 384.

Diploit, über die Identität des Amphodelits mit demselben, Breithaupt XIX, 111.

Doppeltchlorhuminsäure, über dieselbe, Mulder XXI, 958.

Doppeltschwefelätherin, Verhalten desselben zu Chlor und Brom, Löwig und Weidmann XIX, 432.

Doppelt-Schwefeläthyl, über dasselbe, Morin XIX, 417.

Dumas, J., Auszug aus dem Berichte desselben über die von Regnault untersuchte Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols und des Holzgeistes, so wie über mehrere Puncte der Aethertheorie XIX, 298. Ueber die Essigsäure und die Chloressigsänre XIX, 302. Ueber die Einwirkung des Chlors auf das Kohlenwasserstoffgas aus den essigsauren Salzen XIX, 310. Antwort desselben auf die Bemerkung des Hrn. Pelouze zu der Note von ihm und Stass über die Einwirkung der Alkohole auf Alkalien XX, 317. Ueber das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen XX, 273. Ueber die chemischen Typen und die Wirkung der Alkalien auf die Essigsäure XXI, 257.

Dumas, J., u. Stass, J. S., Einwirkung der Alkohole auf die Alkalien XX, 314. Ueber die Einwirkung der Alkalien auf die Alkohole und verwandte Verbindungen XXI, 267 u. 370.

Dyslysin, über dasselbe, Berzelius XX, 80.

Dysodil, über dasselbe, als Product aus Infusorienschalen, Ehrenberg Nw. XIX, 256.

E.

Edwardsit, Identität desselben u. d. Monazits, Rose Nw. XIX, 512.

Ehrenberg, über morpholithische Bildungen, zur Erklärung der Bildungsgesetze der Augen- und Brillensteine aus dem Kreidefelsen von Oberägypten XXI, 95.

Eisen, über die Verbindungen des Kohlenstoffes mit demselben, Silicium und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl- und Schmiedeeisen bilden, Schafhäutl XIX, 159; XIX, 408; XX, 465; XXI, 129. Mittel, um auf nassem Wege metallisches zu erhalten, Capitaine XIX, 250. *Phosphorsaures*, von Kertsch in der Krimm, Segeth XX, 256. *Holzsaures*, als Mittel zur Erhaltung des Holzes, Boucherie XXI, 454.

Eisenapatit, über das Krystallisationssystem desselben, Breithaupt XX, 64.

Eisenoxyd, *schwefelsaures*, über die Auflöslichkeit des Silbers in demselben, Vogel XX, 362.

Eisenoxydhydrate, über die in der Natur vorkommenden, Breithaupt XIX, 103.

Eisenoxydhydraterz, ein neues XIX, 109. Mineralogische Charaktere, Vorkommen, chemische Charaktere desselben, Breithaupt XIX, 109.

Digitized by Google

Eisenoxyd-Kali, weinsteinsaures, über dasselbe, Soubeiran und Capitaine XIX, 435.

Eisenvitriol, über die Fällung des Goldes durch denselben und Ameisensäure XIX, 447.

Eisenweinstein, über denselben, Wackenroder Nw. XIX, 512.

Eiweissstoff, über den aus der Zuckerrunkelrübe erhaltenen, Braconnot XXI, 28.

Elaidinsäure, über dieselbe, Meyer Nw. XXI, 319.

Eläolith, üb. die Zusammensetzung desselb., Bromeis Nw. XIX, 256.

Elektrische Thätigkeiten, über den Zusammenhang zwischen denselben und den chemischen Thätigkeiten, Schönbein XX, 129.

Elektro-chemische Theorie, über dieselbe, Dumas XX, 293.

Elemiharz, über die Zusammensetzung desselben, Hess XIX, 508.

Elemiöl, Zusammensetzung desselben und des Olibanumöles, Stenhouse Nw. XXI, 480.

Elsner, L., vergleichende Untersuchung über umgeschmolzenen Gussstahl und Silberstahl XX, 110. Ueber das Verfahren zur Unterscheidung des Arseniks vom Antimon bei der Marsh'schen Methode und die Auffindung von Metallverbindungen in sehr dunkel gefärbten extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten XX, 115.

Erdmann, Otto Linné, Untersuchungen üb. den Indigo XIX, 321. Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Chlornickel-Ammoniaks und Jodnickel-Ammoniaks XIX, 444. Ueber das Verhalten des Asparagins unter hohem Drucke XX, 69. Nachträgliche Bemerkungen zur Abhandlung des Hrn. Prof. von Kobell über Vervielfältigung von Zeichnungen durch Galvanismus XX, 191. Ueber die Natur der schwarzen Substanz, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol bei höherer Temperatur entsteht XXI, 291. Vorkommen des Fluors im menschlichen Körper XIX, 446. Ueber das Anilin XX, 447 u. s. w.

Essigäther, über die Einwirkung des Kaliums auf denselben, Löwig und Weidmann XX, 416.

Essiggeist, Wirkung des Kali's auf denselben, Dumas u. Stass XXI, 371.

Essigsäure, über dieselbe und die Chloressigsäure, Dumas XIX, 302. Ueber die chemischen Typen und die Wirkung der Alkalien auf dieselbe, Dumas XXI, 257.

Eupion, Einfluss desselben auf das Leuchten des Phosphors, Vogel XIX, 397.

Euxenit, über denselben, eine neue Mineralspecies, Scheerer Nw. XX, 511.

F.

Farbe, ächte violette für Porcellan-, Oel- u. Wassermalerei XIX, 127.

Farben, die der Alten XIX, 64. Ueber das Verhalten einiger auf

Baumwollenzeugen befestigten in der Kette der galvanischen Säule, Leykauf XXI, 316.
Farbstoff, über den rothen von *Cactus Opuntia* und *Coccus Cacti*, Wittstein Nw. XXI, 320.
Farbstoffe, über dieselben, Kane XIX, 112.
Färbung, Versuche über die Ursache der blauen mancher Natur- und Kunstproducte, Kersten Nw. XXI, 128.
Feldspath, Beiträge zur Kenntniss desselben, Abich Nw. XX, 511 und Nw. XXI, 128.
Fellansäure, über dieselbe, Berzelius XX, 97.
Fellinsäure, über dieselbe, Berzelius XX, 81.
Fermentoleum ericae vulgaris, über dasselbe, Bley Nw. XX, 384.
Fette Körper, über Verhalten und Zusammensetzung einer Reihe derselben Nw. XXI, 256 und XXI, 314.
Fettsäure, über dieselbe (*acidum sebacicum*), Redtenbacher Nw. XXI, 319.
Fieberklee, über den Bitterstoff desselben, Brandes Nw. XIX, 512.
Fischthrane, über die Entfernung des stinkenden Geruches von denselben, Davidson XX, 188.
Flieder, über die wirksamen Bestandtheile der Wurzelrinde desselben, Simon Nw. XIX, 128.
Flintglas, Fabrication desselben XX, 190.
Fluor, über das Vorkommen desselben in thierischen Körpern XIX, 446. Ueber dasselbe, Knox XX, 172. Isolirung desselben, Knox XX, 172. Ueber eine Verbindung von demselben und Selen, Knox XX, 175.
Flusspathsäure, einige Versuche über die Wirkung derselben auf Alkohol und Terpentinöl, Reinsch XIX, 314.
Forchhammer, üb. einige scheereritähnliche Verbindungen XX, 459.
Fritsche, über das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo XX, 453.
Fruchtwechsel, über die Theorie desselben, Schmalz XXI, 389.
Fuselöl, Wirkung der wasserhaltigen Alkalien auf das der Kartoffeln, Dumas und Stass XXI, 278.
Fuss, W. E., über das Brucin XIX, 510.

G.

Gährung, Versuche über dieselbe, Ure XIX, 183.
Galle, über dieselbe, Berzelius XX, 73.
Galvanismus, nachträgliche Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Prof. von Kobell über Vervielfältigung von Zeichnungen durch denselben, Erdmann XX, 191. Einige neue, auf die Vergoldung und Verplatinirung der Metalle durch denselben Bezug habende Erfahrungen, Böttger Nw. XXI, 480.
Gas, über die beste Methode, dasselbe zum Zwecke der Erleuchtung zu verbrennen, Robison XX, 244. Ueber die beste Methode,

dasselbe zur Erzeugung von Hitze zu verbrennen, Robison XX, 241.
Gase, tabellarische Uebersicht derselben und der Dämpfe nach ihrer Zusammensetzung, Verdichtung und Dichtigkeit Nw. XX, 464.
Gehirnfette, über dieselben, Simon XX, 271.
Gentele, J. G., über die Fabrication des blausauren Kali's XX, 1.
Geraniin, über dasselbe, den Bitterstoff des Geranin, Müller Nw. XX, 384.
Gichtgase, über dieselben, Bunsen Nw. XXI, 320.
Giftlattich, der Milchsaft desselben, Walz Nw. XIX, 256.
Glas, über die Oxydation der Metalle durch dasselbe und den Mangel an Durchsichtigkeit bei alten Gläsern, Knox XX, 503.
Glucinsäure, über dieselbe, Mulder XXI, 231.
Glycerin, Wirkung des Kalihydrats auf dasselbe, Dumas u. Stass XXI, 370.
Gmelinit, über denselben und den Chabasit, Rammelsberg Nw. XIX, 512.
Gold, über die Fällung desselben durch Ameisensäure und Eisenvitriol XIX, 447.
Goldsalz, besondere Krystallisation des Figuier'schen, Bley Nw. XX, 384.
Gräger, über Krapp, die Benutzung des Krapprothes zum Tafeldruck und das Verhalten dieses rothen Farbstoffes gegen einige Salze XX, 359.
Guajakholz, über dasselbe und die darin vermuthete Benzoësäure. Jahn Nw. XXI, 256.
Gusseisen, Analyse desselben u. des Stabeisens, Berzelius XXI, 247.
Gussstahl, vergleichende Untersuchung über ungeschmolzenen und Silberstahl, Elsner XX, 110.

H.

Harnsäure, über das Vorkommen derselben in der Gartenschnecke und anderen Specien der Gattung *Helix*, Mylius XX, 509.
Harnsteine, über das Verfahren, die Zusammensetzung derselben zu erkennen, Chevallier Nw. XX, 384.
Harnstoff, über den Zustand desselben im Harne, Lecanu XXI, 302.
Hausmann und Wöhler, über Lepidomelan XX, 258.
Helenen, über dasselbe, Gerhardt XX, 54.
Helenin, über dasselbe, Gerhardt XX, 47.
Heleninschwefelsäure, über dieselbe, Gerhardt XX, 50.
Heliographie, Beitrag zu derselben, Osann XX, 369.
Herberger, E., über das Entfärbungsvermögen der Kohle XXI, 430.
Hess, H., über die Zusammensetzung des Elemiharzes XIX, 508. Ueber die chemische Wärmeentwickelung XX, 123.
Heteroklin, über dasselbe, Ewreinoff Nw. XIX, 512.
Hirnsubstanz, über die menschliche XIX, 249.

Hohofenschlacken, vorläufige Notiz über die Bildung und Darstellung des blauen Titanoxyds auf trocknem Wege und über die Ursache der blauen Farbe mancher Hohofenschlacken, Kersten XX, 373.

Holz, über die Erhaltung desselben, Boucherie XXI, 445. Vermehrung der Härte desselben XXI, 470. Vermehrung der Biegsamkeit und Elasticität desselben XXI, 471. Von dem Werfen desselben und den Mitteln, es zu verhüten XXI, 474. Ueber die Einführung von Farbstoffen, riechenden und harzigen Stoffen in dasselbe, Boucherie XXI, 477.

Holzäther, Verhalten des essigsauren zu Kalium, Weidmann und Schweizer XX, 386. Verhalten des essigsauren zu Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur, Weidmann und Schweizer XX, 391.

Holzgeist, über einige Producte aus demselben, Löwig XIX, 59. Ueber denselben, Xylit und Mesit und deren Zersetzungsproducte durch Kali und Kalium, Weidmann u. Schweizer, Nw. XIX, 512. Wirkung der wasserhaltigen Alkalien auf denselben, Dumas und Stass XXI, 273.

Humin, über dasselbe und die Huminsäure, durch die Wirkung der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Zucker erzeugt, Mulder XXI, 214. Dasselbe und Ulminsäure, Mulder XXI, 217.

Huminsalpetersäure, über dieselbe, Mulder XXI, 360.

Humussäure, über dieselbe, Mulder XIX, 244 und XX, 265. Ueber dieselbe und Humin, durch die Wirkung der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Zucker erzeugt, Mulder XXI, 214. Dieselbe, erzeugt durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Proteïn, Mulder XXI, 343.

Humussaure Basen, Fortsetzung der Mittheilung bestätigender Erfahrungen über die Wirkung derselben, vorzüglich der aus Torf bereiteten, als Düngmittel, Lampadius XX, 267.

Humussubstanzen, Untersuchungen über dieselben, Mulder XXI, 203 und 321.

Hüttenproducte, Resultate der chemischen Untersuchung mehrerer sächsischen Hüttenproducte, Kersten XIX, 118.

Hydrargillit, über denselben, ein neues Mineral, Rose XIX, 461.

Hydrargyrum ammoniato-muriaticum, über dasselbe, Geiseler Nw. XX, 384.

I.

Jervin, über die Zusammensetzung desselben und des Chelidonins, Will Nw. XXI, 256.

Indigblau, über dasselbe, Erdmann XIX, 326. Verhalten desselben gegen Chlor, XIX, 330. Einwirkung des Broms auf dasselbe XIX, 358. Ueber die Zusammensetzung desselben und des Asparagins, Marchand XX, 261.

Digitized by Google

Indigo, Untersuchungen über denselben, Erdmann XIX, 321. Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct desselben, Fritsche XX, 453. Vergleichende Analyse des bengalischen und des von Polygonum tinctorium, Girardin u. Preisser XXI, 187.

Jod, über das Vorkommen desselben im Leberthran, Gmelin Nw. XIX, 128. Versuche, Silberplatten gleichförmig damit zu überziehen, Acherson Nw. XIX, 128. Ueber dasselbe im Leberthrane, Marchand XIX, 251. Stein XXI, 306. Ueber das Vorkommen desselben in den Producten des Brandes einer Steinkohlengrube, Bussy XIX, 495.

Jodeisen, Darstellung desselben, Voget Nw. XX, 512.

Jodkalium-Quecksilberjodid, Bemerkung über die Destillation desselben, Brandes u. Böhm Nw. XXI, 256.

Jodkohlenwasserstoff, über denselben, Johnston XXI, 115.

Jodnickel-Ammoniak, über die Zusammensetzung des krystallisirten und des krystallisirten Chlornickel-Ammoniaks, Erdmann XIX, 444.

Jodstickstoff, über die Zusammensetzung desselben, Marchand XIX, 1.

Jodwasserstoffäther, Wirkung des Chlors auf denselben, Dumas u. Stass XXI, 374.

Isländisches Moos, über die Entfernung des bittern Geschmackes und Moosgeruches desselben u. s. w., Davidson XX, 354.

Isomorphie, über die zwischen manchen kohlensauren und salpetersauren Salzen, Graf von Schaffgotsch Nw. XIX, 128.

K.

Kaffee, über denselben und seine Färbung, v. Torosiewicz Nw. XXI, 320.

Kali, Wirkung desselben auf den Essiggeist, Dumas u. Stass XXI, 371. Wirkung desselben auf Aldehyd, Dumas u. Stass XXI, 273. *Kohlensaures*, Darstellung eines reinen, Dulk Nw. XIX, 127. *Chlorsaures*, Fabrication desselben (neues Verfahren) XX, 506. *Blausaures*, über die Fabrication desselben, Gentele XX, 1. *Chromsaures*, grüner ölartiger Körper aus demselben zu Firnissen, zum Färben der Kautschukmassen und als ächte grüne Tinte benutzbar u. s. w., Leykauf XIX, 125. *Aethalsaures*, über dasselbe, Dumas u. Stass XXI, 277.

Kalihydrat, Zersetzung des Acetons durch dasselbe und Kalium, Löwig u. Weidmann XXI, 54. Wirkung desselben auf das Glycerin, Dumas u. Stass XXI, 370. Wirkung desselben auf Oxaläther XXI, 373. Wirkung desselben auf Essigäther, Benzoëäther, Jodwasserstoffäther XXI, 374. Wirkung desselben auf den Chlorwasserstoffmethylenäther, Dumas u. Stass XXI, 377.

Digitized by Google

Kalium, Einwirkung desselben (und des Natriums) auf einige Aethyloxydsalze, Löwig u. Weidmann XX, 414. Zersetzung des Acetons durch dasselbe und Kalihydrat, Löwig und Weidmann XXI, 54.

Kaliumeisencyanür, über eine neue Verbindung von demselben und Quecksilbercyanid, Kane XIX, 408.

Kalk, über den Einfluss desselben bei der Darstellung des Zuckers, Lohmann Nw. XXI, 255. *Glucinsaurer*, über denselben, Mulder XXI, 232. *Apoglucinsaurer*, über denselben, Mulder XXI, 235.

Kane, R., über die Farbstoffe XIX, 112. Ueber eine neue Verbindung von Kaliumeisencyanür und Quecksilbercyanid XIX, 405. Ueber die aus dem Stearopten des Pfeffermünzöles entstehende Verbindung XX, 439.

Karmarsch, über die Bereitung einer Berlinerblau-Auflösung, welche als Saftfarbe und blaue Schreibtinte angewendet werden kann XX, 175.

Kartoffeln, Ausmittelung des Stärkegehaltes derselben, Lüdersdorff XX, 445.

Kermesbereitung, über dieselbe, Jahn u. Stratingh Nw. XX, 384.

Kersten, C. M., Resultate der chemischen Untersuchung mehrerer sächsischen Hüttenproducte XIX, 118. Vorläufige Notiz über die Bildung und Darstellung des blauen Titanoxyds auf trocknem Wege und über die Ursachen der blauen Farbe mancher Hohofenschlacken XX, 373.

Keupergebirge, chemische Untersuchung einiger Formen des fränkischen, und einiger ihnen aufgelagerter und sie unterteufender Gesteine, v. Bibra XIX, 21 u. 80.

Kleeäther, über die Einwirkung des Natriums auf denselben und Kohlensäureäther, Löwig u. Weidmann XX, 432.

Knistersalz, über das von Wieliczka, Rose XIX, 123.

Kobalt, über einige Verbindungen des Arseniks mit demselben, Scheerer u. Francis Nw. XXI, 128.

Kobalterz, chemische Untersuchung eines vom Tunaberg, Varrentrapp Nw. XIX, 128.

Kobell, v., über eine neue Anwendung der galvanischen Kupferpräcipitation zur Vervielfältigung von Gemälden und Zeichnungen in Tuschmanier durch den Druck XX, 151.

Kochsalz, über die Thonarten und die Einwirkung derselben auf dasselbe, Leykauf XX, 367.

Kohle, über die in der Keuperformation bei Kutzleben (Reg. Bez. Erfurt) vorkommende, Frenzel Nw. XXI, 256. Ueber das Entfuselungsvermögen derselben, Herberger XXI, 430.

Kohleneisen, Untersuchung eines künstlichen, Bley Nw. XIX, 127.

Kohlensäureäther, über die Einwirkung des Natriums auf denselben und den Kleeäther, Löwig u. Weidmann XX, 432.

Kohlensäuregehalt, über die Bestimmung desselben und des Schwefelwasserstoffgehaltes der Mineralquellen Nw. XIX, 256.

Digitized by Google

Kohlenstoff, über die Verbindungen desselben mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Arten von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden, Schafhäutl XIX, 159; XIX, 408; XX, 465; XXI, 129.

Kohlenwasserstoff, Bemerkung zu den Abhandlungen von Dumas, Pelouze, Millon über den aus den essigsauren Salzen und die Chloressigsäure u. s. w., Liebig Nw. XX, 72. Ueber die Einwirkung des Chlors auf den aus den essigsauren Salzen, Dumas XIX, 310; s. auch Sumpfgas.

Krapp, über denselben, die Benutzung des Krapprothes zum Tafeldruck und das Verhalten dieses rothen Farbstoffes gegen einige Salze, Gräger XX, 359.

Krapproth, über Krapp, die Benutzung des Krapprothes zum Tafeldruck und das Verhalten dieses rothen Farbstoffes gegen einige Salze, Gräger XX, 359.

Kreosot, Einfluss desselben auf das Leuchten des Phosphors, Vogel XIX, 397. Anwendung desselben bei Verbrennungen, Böttger Nw. XX, 511.

Krystallform, über den Zusammenhang derselben und der chemischen Zusammensetzung, Mitscherlich XIX, 449.

Kuhbaum, über die Zusammensetzung der Milch desselben, Marchand XXI, 43.

Kuhlmann, über die Eigenschaften des fein zertheilten Platins und die Erscheinungen der Aetherbildung XIX, 50.

Kuhmist, Ersetzen desselben beim Reinigen der Kattune (durch phosphorsaure und arseniksaure Salze) XXI, 396.

Kümmelöl, über die Zusammensetzung desselben und des Cascarillöles, Völkel Nw. XXI, 480.

Kupferoxyd, Verkauf von reinem, Nw. XIX, 256. *Salpetersaures*, blaues Feuer mit demselben, Leykauf XIX, 126. *Neutrales schwefelsaures*, über die Fällung des metallischen Kupfers aus demselben durch Zink und durch das dabei frei werdende Wasserstoffgas, Leykauf XIX, 124. *Phosphorsaures* von Hirschberg an der Saale im Reuss. Voigtlande, Kühn Nw. XX, 511.

Kupferoxydul, Darstellung desselben XX, 505.

Kupferoxydulhydrat, zinnsaures, über dasselbe, Leykauf XIX, 125.

Kupferpräcipitation, über eine neue Anwendung der galvanischen zur Vervielfältigung von Gemälden und Zeichnungen in Tuschmanier durch den Druck, v. Kobell XX, 151.

L.

Labradorstein, über den von Kijew, Segeth XX, 253.

Lampadius, W. A., chemische Untersuchung der Steinkohlen von Gittersee am Plauenschen Grunde, nebst einer Charakteristik der anthracitischen Schieferkohle, bisher harter Schiefer genannt, XX 14.

Digitized by Google

Fortsetzung der Mittheilung bestätigender Erfahrungen über die Wirkung humussaurer Basen, vorzüglich der aus Torf bereiteten, als Düngmittel XX, 267.

Lampensäure, über Bildung derselben, Marchand XIX, 57.

Lanthan, zur Kenntniss desselben, Bolley Nw. XIX, 448.

Laurent, über die Pimarinsäure, Pyromarinsäure und Azomarinsäure XIX, 241.

Leberthran, über das Vorkommen des Jods in demselben, Gmelin Nw. XIX, 128. Ueber Jod in demselben, Marchand XIX, 215. Noch etwas über den Jodgehalt desselben, Stein XXI, 308.

Leinöl, über dasselbe und Leinölfirniss, Liebig Nw. XIX, 448. Ueber dasselbe und Leinölfirniss und über das Verhalten des Phosphors gegen ätherische Oele, Jonas Nw. XX, 512.

Leinölfirniss, über denselben und Leinöl und über das Verhalten des Phosphors gegen ätherische Oele, Jonas Nw. XX, 512.

Lepidokrokit, über denselben, Breithaupt XIX, 108.

Lepidomelan, über denselben, Hausmann und Wöhler XX, 258. Analyse desselben, Soltmann Nw. XXI, 320.

Leykauf, über die Thonarten und die Einwirkung derselben auf das Kochsalz XX, 367. Ueber das Verhalten einiger auf Baumwollenzeugen befestigten Farben in der Kette der galvanischen Säule XXI, 316. Ueber den Chlorgehalt der gebleichten Baumwollengarne XXI, 316. Ueber die Auflöslichkeit des Zinnoxydes bei der Fällung mit kohlensaurem Natron aus verschiedenen auflöslichen Salzen in der Wärme XXI, 317. Bessere Art, Phosphor aus Knochen zu bereiten XXI, 317.

Liebig, Bemerkung zu Dumas's Abhandlung über das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen XX, 308.

Lievrit, über die Zusammensetzung desselben, Rammelsberg Nw. XX, 511.

Löffelkraut, über das Oel desselben und das ätherische Oel des schwarzen Senfes, über die Ammoniakverbindungen dieser Oele u. s. w., Simon Nw. XXI, 128.

Löslichkeit, Einiges über dieselbe, Kopp Nw. XXI, 128.

Löwig, Carl, über einige Producte aus dem Holzgeiste XIX, 59. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Mercaptan XIX, 62. Löwig und Weidmann, Sal., üb. Spiräaïn, den gelben Farbstoff der Blumen von Spiraea ulmaria XIX, 236. Ueber die Einwirkung des Chlorätherins auf Schwefelkalium XIX, 426. Ueber die Einwirkung des Kaliums (und Natriums) auf einige Aethyloxydsalze XX, 414. Zersetzung des Acetons durch Kalihydrat und Kalium XXI, 54.

Lüdersdorff, über einige Schmelzfarben aus Chromoxyd und chromsauren Salzen XIX, 129. Ausmittelung des Stärkegehaltes der Kartoffeln XX, 445.

Digitized by Google

M.

Magnetkies, über die Zusammensetzung desselben, Graf von Schaffgotsch Nw. XXI, 255.

Manganquelle, eine bei Nürnberg XXI, 399.

Mannit, über dasselbe und Schleim aus Runkelrüben, Kircher Nw. XIX, 128.

Marbach, Woldemar, Versuche über einige Contactsubstanzen, welche das Verbrennen anderer fördern oder hemmen XIX, 144.

Marchand, R. F., über die Zusammensetzung des Jodstickstoffes XIX, 1. Ueber die Bildung der Lampensäure XIX, 57. Ueber die Reduction des chromsauren Bleioxydes XIX, 65. Ueber die Zusammensetzung des Indigblau's und des Asparagins XIX, 261. Ueber einen neuen Citronenäther XX, 318. Ueber das sogenannte Phosphorhydrat XX, 506. Ueber die Zusammensetzung der Milch des Kuhbaumes XXI, 43.

Margarinsäure, über die Zusammensetzung derselben, der Talg- und Oelsäure, Liebig Nw. XIX, 448. Ueber dieselbe, Varrentrapp Nw. XXI, 256.

Mercaptan, über die Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe, Löwig XIX, 62. Ueber dasselbe und den Schwefelwasserstoffäther, Regnault XIX, 264. Ueber die Zersetzung desselben mit Salpetersäure, Kopp Nw. XXI, 480.

Mesit, über denselben, Holzgeist u. Xylit und deren Zersetzungsproducte durch Kali und Kalium, Weidmann und Schweizer Nw. XIX, 512. Verhalten desselben zur Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Weidmann u. Schweizer XX, 397.

Mesiten, Verhalten desselben zu Kali und Kalium, Weidmann und Schweizer XX, 389. Verhalten desselben zum Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur, Weidmann und Schweizer XX, 392.

Messing, über ein elektro-chemisches Verfahren, dasselbe und Silber zu vergolden, de la Rive XX, 157.

Metalle, über die Oxydation derselben durch Glas und den Mangel an Durchsichtigkeit bei alten Gläsern, Knox XX, 503.

Metalloxyde, über die Fällung einiger durch Wasser, Rose Nw. XIX, 256.

Metallverbindungen, über das Verfahren zu Unterscheidung des Arseniks vom Antimon bei der Marsh'schen Methode und die Auffindung derselben in sehr dunkel gefärbten extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten, Elsner XX, 115.

Metapektische Säure, über dieselbe, Frémy XXI, 15.

Methol, Untersuchung desselben, Weidmann und Schweizer XX, 407. Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf dasselbe, Weidmann und Schweizer XX, 409.

Milch, über die des Frauengeschlechtes und der Thiere, Herberger

Digitized by Google

Nw. XIX, 512. Bestandtheile der des Kuhbaumes, Marchand XX, 52. Ueber die Zusammensetzung der des Kuhbaumes, Marchand XXI, 43.

Milchsäure, über die Bildung derselben, Frémy und Boutron-Charlard XXI, 127.

Millon, s. Pelouze.

Mineral, neues von Langbaushytta bei Fahlun, Kühn Nw. XX, 511.

Mineralien, über einige neue des Urals, Rose XIX, 459. Beschreibung einiger neuen des Urals (Chlorospinell, Xanthophyllit), Rose XXI, 320.

Mineralquelle, Untersuchung der zu Gleissen, Simon XIX, 376. Die zu Szczawnica im Königreiche Gallizien, chemisch untersucht von Torosiewicz, Nw. XX, 464.

Mineralwässer, über einige seltene Bestandtheile in denselben, Buchner sen. Nw. XX, 72.

Mitscherlich, über den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung XIX, 449.

Monazit, Identität desselben und des Edwardsits, Rose XIX, 512.

Morphium, üb. Darstellung desselben, Mohr Nw. XXI, 255. Ueber die Darstellung desselben und seiner Salze, Mohr Nw. XXI, 256.

Morpholithische Bildungen, üb. dieselben, zur Erklärung der Bildungsgesetze der Augen- und Brillensteine aus dem Kreidefelsen von Oberägypten, Ehrenberg XXI, 95.

Mulder, G. J., üb. das kohlensaure Bleioxyd und das Bleioxydhydrat XIX, 70. Ueber die Zusammensetzung des Bleisacharats XIX, 187. Proteïn der Krystalllinse XIX, 189. Ueber die Humussäure XIX, 244. Ueber die Nitrobenzinsäure XIX, 362. Ueber die Humussäure XX, 265. Einwirkung des Chlors auf einige thierische Substanzen XX, 340. Untersuchungen über die Humussubstanzen XXI, 203 u. 321.

Mylius, über das Vorkommen der Harnsäure in der Gartenschnecke und anderen Species der Gattung *Helix* XX, 509.

N.

Nadeleisenerz, dasselbe verglichen mit Glanzmanganerz, Breithaupt XIX, 103.

Naphta, über dieselbe, Pelletier und Walter XXI, 93.

Naphtalin, Stickstoffverbindungen desselben XX, 71.

Naphtalinchlorüre, über die Chlornaphtalinsäure und die Producte aus der Einwirk. der Salpetersäure auf dieselben, Laurent XX, 499.

Natron, kohlensaures, über das Vermögen desselben und anderer

Digitized by Google

Salze, die Entzündlichkeit und den Trockenmoder zu verhüten, Prater XIX, 150. *Unterschwefligsaures*, über die Darstellung desselben, Capaun XXI, 310.

Nickelspeise, Untersuchung einer krystallisirten ($Ni_5 As_2$ od. $Ni_7 As_3$), Francis Nw. XXI, 128.

Nigrinsäure, über dieselbe, Löwig u. Weidmann XX, 495.

Nitrobenzinsäure, über dieselbe, Mulder XIX, 362.

Nitrohelenin, über dasselbe, Gerhardt XX, 51.

O.

Oel, über das aus dem Esdragon, der Sabina, das Cinnhydramid und das Campherbromür, Laurent XX, 497. *Aetherisches*, über die Zusammensetzung des der Raute, Will Nw. XXI, 320. Untersuchungen über das der *Spiraea ulmaria* und die salicylige Säure, Ettling Nw. XXI, 480.

Oele, ätherische, Beiträge zur chemischen Kenntniss derselben, Brandes Nw. XX, 512. *Fette*, über die Verfälschung derselben, Davidson XX, 235. Ueber eine Verbrennungserscheinung derselben, v. Blücher Nw. XXI, 255.

Olibanumöl, Zusammensetzung desselben und des Elemiöles, Stenhouse Nw. XXI, 480.

Oelsäure, über die Zusammensetzung derselben, der Talg- und Margarinsäure, Liebig Nw. XIX, 448. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe und die Stearinsäure und die hierdurch erzeugten Producte, Bromeis Nw. XXI, 256. Ueber dieselbe, Varrentrapp Nw. XXI, 319.

Organische Säuren, über die Constitution derselben u. s. w. Schreiben des Hrn. Berzelius an Hrn. Pelouze XIX, 36. Ueber die Constitution derselben XX, 273.

Osann, G., Beitrag zur Heliographie XX, 369.

Oxychloride, Note über die der zusammengesetzten Radicale, Berzelius XIX, 43.

Oxy-Proteïn, über dasselbe, Mulder XX, 846.

P.

Palmöl, über die Entfärbung desselben, Davidson XX, 184.

Parachlorcyan-Ammoniak, über dasselbe, Bineau XIX, 18.

Pektin, über dasselbe und die pektische Säure XIX, 64. Ueber dasselbe und die pektische Säure, Frémy XXI, 1. Dasselbe im *Polygonum tinctorium* enthalten, Hervy XXI, 78.

Digitized by Google

Pektische Säure, über dieselbe und das Pektin XIX, 64. Ueber dieselbe und das Pektin, Frémy XXI, 1.

Pelosin, über dasselbe, Wiggers Nw. XIX, 448.

Pelouze, Bemerkungen über das Substitutionsgesetz des Hrn. Dumas XX, 309. Bemerkung desselben zu der Note von Dumas u. Stass über die Einwirkung der Alkohole auf die Alkalien XX, 317. Pelouze u. Millon, über die Zersetzung organischer Substanzen durch die Baryterde XIX, 305.

Pennin, über dasselbe, ein neues Mineral, Fröbel u. Schweizer, Nw. XXI, 128.

Perowskit, üb. denselben, eine neue Mineralspecies, Rose XIX, 459.

Petalit, über die Zusammensetzung desselben und des Spodumens, Hagen Nw. XIX, 128. Natrongehalt desselben Nw. XX, 464.

Pfeffermünzöl, über die aus dem Stearopten desselben entstehende Verbindung, Kane XX, 439.

Pflanzen, über den Einfluss derselben auf den Boden, Braconnot XIX, 498.

Pflanzenkohle, Versuche und Beobachtungen über die Wirkung derselben auf die Vegetation, Lucas Nw. XIX, 512.

Phonolith, Analyse des von Whisterschan bei Teplitz, Redtenbacher Nw. XIX, 128.

Phosphor, über die mannigfachen Hindernisse, welche bei Anwendung desselben als eudiometrisches Mittel zu beachten sind, Vogel XIX, 394. Einfluss des Schwefelkohlenstoffes auf das Leuchten desselben, Vogel XIX, 396. Einfluss des Kreosot und Eupion auf das Leuchten desselben, Vogel XIX, 397. Einfluss des schwefligsauren Gases auf das Leuchten desselben, Vogel XIX, 399. Ueber Leinöl und Leinölfirniss und über das Verhalten desselben gegen ätherische Oele, Jonas Nw. XX, 512. Ueber die Verbindung desselben mit dem Schwefel, Dupré XXI, 253. Bessere Art, denselben aus Knochen zu bereiten, Leykauf XXI, 317.

Phosphorhydrat, über das sogenannte, Marchand XX, 506

Phosphorsäure, über die Zusammensetzung der krystallisirten, Péligot XXI, 109. Ueb. die quantitative Bestimmung derselben, Schulze XXI, 387.

Pikrophyll, Untersuchung des von Sala, Swanberg Nw. XXI, 320.

Pimarinsäure, über dieselbe, die Pyromarinsäure und Azomarinsäure, Laurent XIX, 241.

Platin, über die Eigenschaften des fein zertheilten und die Erscheinungen der Aetherbildung, Kuhlmann XIX, 50. Ueber die Schmelzung desselben, einen neuen Aether und eine Reihe von gasförmigen Verbindungen, die sich aus den Elementen des Wassers bilden, Hare XIX, 180.

Platincarburet, über dasselbe, Zeise XX, 209.

Digitized by Google

Platinchlorid, Destillat von Aceton mit demselben, Zeise XX, 223. Ueber Acechlorplatin, nebst Bemerkungen über einige andere Producte der Einwirkung zwischen demselben und Aceton, Zeise XX, 193.

Platinchlorür, über eine neue Verbindung desselben mit Ammoniak, als Radical der Salze von Gros, Reiset XX, 500.

Platinharz, über dasselbe, Zeise XX, 223.

Polygonum tinctorium, über dasselbe, Hervy XXI, 65 u. 157. Bestandtheile desselben, Hervy XXI, 83. Chemische und technologische Abhandlung über dasselbe, Girardin u. Preisser XXI, 176. Auszug aus dem Berichte über die dasselbe behandelnden Abhandlungen, im Namen einer Commission der *Société de Pharmacie* abgefasst, Bussy XXI, 196.

Pottasche, Jodgehalt derselben, Mulder XIX, 189.

Proteïn, das der Krystalllinse, Mulder XIX, 189. Einwirkung des Chlors auf dasselbe, Mulder XX, 340.

Pyromarinsäure, über dieselbe, die Pimarinsäure und Azomarinsäure, Laurent XIX, 291.

Pyroxen, über den künstlichen in den Schlacken der Hohöfen, Nöggerath XX, 501.

Pyrrhit, über denselben, ein neues Mineral, Rose XIX, 460.

Q.

Quecksilberoxyd, Zersetzung desselben durch Ammoniak, Winkler Nw. XIX, 512.

Quecksilberchlorid, über die Zusammensetzung des Niederschlages, welchen dasselbe mit Eiweiss giebt, Wittstein Nw. XXI, 490.

Quecksilbercyanid, über eine neue Verbindung von demselben und Kaliumeisencyanür, Kane XIX, 405.

Quecksilberoxyd, *knallsaures*, über den Alkohol von der Bereitung desselben XIX, 317.

Quelle, jodhaltige in Amerika XIX, 252. Ueber eine neue von entzündlichem Gase bei Saint-Denis XIX, 252.

R.

Radicale, organische, Dumas XX, 293.

Regnault, V., üb. die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols und Holzgeistes, so wie über mehrere Puncte der Aethertheorie XIX, 193 u. 243. Bemerkung über die Chlorschwefelsäure XIX, 243.

Digitized by Google

Reinsch, H., einige Versuche üb. d. Wirkung der Flussspathsäure auf Alkohol und Terpentinöl XIX, 314. Chemische Untersuchung einiger Braunkohlenarten u. technische Versuche mit denselb. XIX, 478.

Rhodizonsäure, über dieselbe, Heller Nw. XX, 511.

Roheisen, Arsenikgehalt desselben, Wöhler XXI, 247.

Rose, H., über das Knistersalz von Wieliczka XIX, 123. Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak XIX, 402. Ueber eine neue Theorie der Aetherbildung XIX, 46.

Rose, Adolph, über die Verbindung des Schwefelsäurehydrats mit Stickstoffoxyd XX, 485.

Rose, Gustav, über einige neue Mineralien des Urals XIX, 459.

Rothkupfererz, künstliches, Kersten XIX, 118.

Runkelrübensaft, Untersuchung desselben, Braconnot XXI, 33.

S.

Salpetersäure, über die Einwirkung derselben auf das Mercaptan, Löwig XIX, 62. Ueber die Einwirkung derselben auf das Aloëharz, Boutin XIX, 247. Ueber die Producte der Einwirkung derselben auf das Aloëharz und ihre Anwendung in der Färberei, Boutin XX, 56. Ueber die Einwirkung derselben auf Stearinsäure und Oelsäure und die hierdurch erzeugten Producte, Bromeis Nw. XXI, 256.

Salpetrigsaure Salze, über die Bildung derselben auf directem Wege, Fritzsche XIX, 179.

Salicylige Säure, Untersuchungen über dieselbe und das ätherische Oel der *Spiraea ulmaria*, Ettling Nw. XIX, 480.

Salze, über das Vermögen der verschiedenen, Wasser aus der Atmosphäre anzuziehen, v. Blücher Nw. XXI, 255.

Säuren, Wirkung derselben und der Alkalien auf Ulmin- und Huminsubstanzen, Mulder XXI, 366.

Schafhäutl, C., über die Verbindung des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden XIX, 159; XIX, 408; XX, 465; XXI, 129.

Scheereritähnliche Verbindungen, über einige, Forchhammer XX, 459.

Schlacken, die vom Verschmelzen der Amalgamirrückstände, Kersten XIX, 121.

Schmalz, Fr., über die Theorie des Fruchtwechsels XXI, 389.

Schönbein, über den Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Thätigkeiten XX, 129.

Digitized by Google

Schulze, Franz, über die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure XXI, 387.

Schwefel, über die Verbindungen des Phosphors mit demselben, Dupré XXI, 253.

Schwefelantimon, Reinigung desselben von Arsenik, Weigand Nw. XIX, 512.

Schwefelcadmium, natürliches, XX, 190.

Schwefelchlorür, Wirkung des Ammoniaks auf dasselbe, Bineau XIX, 17.

Schwefelkalium, über die Einwirkung des Chloräthерins auf dasselbe, Löwig und Weidmann XIX, 426.

Schwefelkohlenstoff, Einfluss desselben auf das Leuchten des Phosphors, Vogel XIX, 396.

Schwefelmetalle, über die Zersetzung derselben durch Chlorgas, Fellenberg Nw. XX, 511.

Schwefelnatrium, leichte Darstellung des ersten, Kircher Nw. XIX, 128. Ueber die Darstellung des krystallisirten, Gueranger Nw. XX, 384.

Schwefelsäure, über eine leichte Methode zur Darstellung der Chromsäure und ihr Verhalten zu derselben, Fritzsche XIX, 176. Eigenschaft derselben (Temperaturerhöhung bei der Krystallisation betreffend), Hausmann Nw. XX, 384. Ueber die Einwirkung der wasserfreien auf die wasserfreie Camphersäure, Walter XXI, 241. Ueber die schwarze Substanz, welche durch Einwirkung derselben auf Alkohol bei höherer Temperatur entsteht, Erdmann XXI, 291. Wirkung der schwefligen Säure auf die Untersalpetersäure, Krystalle der Bleikammern, Theorie der Fabrication derselben, Provostaye XXI, 401.

Schwefelsäurehydrat, über die Verbindung desselben mit Stickstoffoxyd, Rose XX, 485.

Schwefelwässer, neue Methode, dieselben zu analysiren; Sulfhydrometer, du Pasquier XXI, 124.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak, neutrales, Bineau XIX, 13.

Schwefelwasserstoffäther, über denselben und das Mercaptan, Regnault XIX, 264.

Schwefelwasserstoffgas, über das der artesischen Brunnen in Westphalen Nw. XXI, 255.

Schwefelwasserstoffgehalt, über die Bestimmung desselben und des Kohlensäuregehaltes der Mineralquellen Nw. XIX, 256.

Schwefelwasserstoffsäurehydrat, über dasselbe Nw. XIX, 448.

Schweflige Säure, Wirkung derselben auf die Untersalpetersäure, Krystalle der Bleikammern, Theorie der Fabrication der Schwefelsäure, Provostaye XXI, 401.

Schwefligsaures Gas, Einfluss desselben auf das Leuchten des Phosphors, Vogel XIX, 399.

Digitized by Google

Schweizer, Eduard, über den Antigorit, ein neues Mineral XXI, 105; s. auch Weidmann.

Selen, über eine Verbindung von demselben und Fluor, Knox XX, 175.

Semina Digitariae sanguinalis, Untersuchung derselben, Schlesinger Nw. XXI, 255.

Senf, über das ätherische Oel des schwarzen und das Oel des Löffelkrautes, über die Ammoniakverbindungen dieser Oele Nw. XXI, 128. Untersuchungen über den schwarzen und weissen, Boutron und Frémy XIX, 30.

Senföl, Verhalten desselben zur Salpetersäure, Löwig und Weidmann XIX, 221. Ueber die Bildung des ätherischen, Bussy XIX, 228. Ueber das flüchtige, Robiquet und Bussy XIX, 232. Notiz über ein krystallinisches Product der Zersetzung desselben Nw. XX, 72.

Senfölammoniak, Verhalten desselben zum salpetersauren Silberoxyd, Löwig u. Weidmann XIX, 219.

Silber, über ein elektro-chemisches Verfahren, dasselbe und Messing zu vergolden, de la Rive XX, 157. Ueber die Auflöslichkeit desselben in schwefelsaurem Eisenoxyd, Vogel XX, 362.

Silberoxyd, *huminsaures* bei 100°, Mulder XXI, 216. *Valeriansaures*, üb. dasselbe, Dumas u. Stass XXI, 282. *Apoglucinsaures*, über dasselbe, Mulder XXI, 236. *Chlorovalerossaures*, über dasselbe, Dumas u. Stass XXI, 286.

Silberoxyd-Ammoniak, *ulminsaures*, Mulder XXI, 211.

Silberstahl, vergleichende Untersuchung über denselben und umgeschmolzenen Gussstahl, Elsner XX, 110.

Silicium, über die Verbindungen des Kohlenstoffes mit demselben, dem Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Arten von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden, Schafhäutl XIX, 159; XIX, 408; XX, 465; XXI, 129.

Simon, J. Franz, über Caseïn und Caseate XIX, 257. Untersuchung der Mineralquelle zu Gleissen XIX, 376. Untersuchung des Badeschlammes zu Gleissen und einer Alaunrohlauge XIX, 386. Ueber die Gehirnfette XX, 271.

Smegma praeputii, physiologisch-chemische Abhandlung über dasselbe, Stickel Nw. XX, 72.

Soubeiran und Capitaine, über das Terpentinöl und den künstlichen Campher XIX, 312. Zur Geschichte der Weinsteinsäure XIX, 435.

Spiräaïn, über dasselbe, den gelben Farbstoff der Blumen von *Spiraea ulmaria*, Löwig und Weidmann XIX, 236.

Stabeisen, Analyse desselben und des Gusseisens, Berzelius XXI, 247.

Stass, s. Dumas.

Stearinsäure, über die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe und

Digitized by Google

die Oelsäure und die hierdurch erzeugten Producte, Bromeis Nw. XXI, 256.
Stearinsäurekerzen, Versuche über die Stärke und den Preis der Beleuchtung mit denselben XX, 506.
Stein, W., noch etwas üb. d. Jodgehalt des Leberthrans XXI, 308.
Steinkohlen, chemische Untersuchung der von Gittersee am Plauenschen Grunde, nebst einer Charakteristik der anthracitischen Schieferkohle, bisher harter Schiefer genannt, Lampadius XX, 14. Bittersalzbildung in selbstentzündeten, Mohr Nw. XXI, 320.
Stickgas, Darstellung desselben XX, 272.
Stickstoffoxyd, über die Verbindung des Schwefelsäurehydrats mit demselben, Rose XX, 485.
Storax, über den flüssigen, Simon Nw. XIX, 128.
Strontian, salpetersaurer, über die leichte Entzündbarkeit der Rothfeuer mit demselben, Leykauf XIX, 126.
Strontium, Bereitung desselben, des Baryums und des Calciums, Hare XIX, 249.
Strychnin, über die Wirkung desselben, Girl Nw. XX, 512.
Substitutionsgesetz, über dasselbe und die Theorie der Typen, Dumas XX, 273. Bemerkung zu Dumas's Abhandlung über dasselbe und die Theorie der Typen, Liebig XX, 308. Bemerkung über das des Hrn. Dumas, Pelouze XX, 309.
Sulfhydrometer, neue Methode, Schwefelwässer zu analysiren, du Pasquier XXI, 124.
Sumpfgas, Wirkung des Chlors auf dasselbe, Dumas XXI, 261. Wirkung des Chlors auf dasselbe, Melsens XXI, 266.

T.

Tachylyt, Zerlegung des vom Vogelgebirge, Gmelin Nw. XIX, 512.
Talgsäure, über die Zusammensetzung derselben, der Oel- und Margarinsäure, Liebig Nw. XIX, 448. Ueber die Zusammensetzung und die Destillationsproducte derselben, Redtenbacher Nw. XXI, 256.
Tantalit, über den finnländischen, Nordenskiöld Nw. XXI, 320.
Telluräthyl, über dasselbe, Wöhler XX, 371.
Terpentinöl, über einige Zersetzungsproducte desselben in höherer Temperatur und durch Schwefelsäure, Richter Nw. XIX, 256. Ueber dasselbe und den künstlichen Campher, Soubeiran und Capitaine XIX, 312. Einige Versuche über die Wirkung der Flussspathsäure auf dasselbe und Alkohol, Reinsch XIX, 314. Ueber dasselbe, Deville XIX, 442. Ueber die Säure in demselben Nw. XX, 511.
Teutoburger Wald, Beiträge zur Kenntniss desselben und des Wesergebirges, Rudolph und Wilhelm Brandes XIX, 469. Nachschrift zu der vorigen Abhandlung, Rudolph und Wilhelm Brandes XX, 118.
Thermochemische Untersuchungen, Hess Nw. XXI, 128.

Digitized by Google

Thiomelansäure, über dieselbe, Erdmann XXI, 301.

Thonarten, über dieselben u. die Einwirkung derselben auf das Kochsalz, Leykauf XX, 363.

Titanoxyd, über blaues, Kersten Nw. XIX, 512. Vorläufige Notiz über die Bildung und Darstellung des blauen auf trocknem Wege und über die Ursache der blauen Farbe mancher Hohofenschlacken, Kersten XX, 373.

Tschewkinit, eine neue Mineralgattung, Rose XIX, 465.

Typen, über das Substitutionsgesetz und die Theorie derselben, Dumas XX, 273. Chemische, Dumas XX, 282. Mechanische, Dumas XX, 288.

U.

Ulmin, über dasselbe und die Ulminsäure, durch Einwirkung von Schwefelsäure od. Chlorwasserstoffsäure auf Zucker erzeugt, Mulder XXI, 207. Dasselbe und Huminsäure, Mulder XXI, 215.

Ulminsäure, über dieselbe und das Ulmin, durch Einwirkung der Schwefelsäure od. Chlorwasserstoffsäure auf Zucker erzeugt, Mulder XXI, 207, 209 u. 210. Freie, bei 195° getrocknet, Mulder XXI, 211.

Unterbenzoylige Säure, Untersuchung derselben, Löwig und Weidmann XX, 424.

Unterschweflige Säure, über die freie, Langlois XX, 61.

Uranotantal, eine neue Mineralgattung, Rose XIX, 468.

Urtica dioica, Analyse von derselben und *Cannabis sativa*, Bohlig Nw. XX, 512.

V.

Valeriansäure, über dieselbe, Dumas u. Stass XXI, 280.

Valeriansäuretrihydrat, über dasselbe, Dumas u. Stass XXI, 282.

Vogel, A., üb. die Auflöslichkeit d. Silbers in schwefelsaurem Eisenoxyd XX, 362.

Vogel jun., über die mannigfachen Hindernisse, welche bei Anwendung des Phosphors als eudiometrischen Mittels zu beachten sind XIX, 394. Beitrag zur chemischen Kenntniss des Chondrins XXI, 426.

Volumentheorie, allgemeine Begründung derselben, oder die Lehre von den Aequivalent-Volumen, Schröder Nw. XXI, 320.

W.

Wärmeentwickelung, über die chemische, Hess XX, 123.

Waschbottichrohmetall, über dasselbe, Kersten XIX, 121.

Waschgold, Notiz über die Entdeckung desselben am Ural, Helmersen XIX, 253.

Digitized by Google

Wasser, über eine Reihe von gasförmigen Verbindungen, die sich aus den Elementen des Wassers bilden, Hare XIX, 180. Resultate der chemischen Zersetzung des der wichtigsten Salzseen und Salzbäche in der Kirgisensteppe u. der Krimm, Göbel Nw. XX, 384. Resultate der Zerlegung des vom schwarzen, asow'schen und kaspischen Meere, Göbel Nw. XX, 384. Beobachtung über den bei der Elektrolysation desselben und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch (vermuthetes neues elektro-negatives Element), Schönbein Nw. XXI, 320.

Wasserschierling, über den Giftstoff der Wurzel desselben, Simon Nw. XIX, 128.

Wechselwirthschaft, über dieselbe und den Dünger Nw. XXI, 128.

Weidmann, Sal., u. Schweizer, Ed., fortgesetzte Untersuchungen über den Xylit und seine Zersetzungsproducte XX, 385; s. auch Löwig.

Weinöl, über das süsse, Regnault XIX, 282.

Weinsteinsäure, zur Geschichte derselben, Soubeiran und Capitaine XIX, 435.

Wesergebirge, Beiträge zur Kenntniss desselben und des Teutoburger Waldes, Rudolph u. Wilh. Brandes XIX, 469.

Wöhler, über das Telluräthyl XX, 371. Arsenikgehalt des Roheisens XXI, 247; s. auch Hausmann.

X.

Xanthokon, ein neues Glied der Ordnung der Blenden, Breithaupt XX, 67.

Xantho-Proteïn, Einwirkung des Chlors auf dasselbe, Mulder XX, 352.

Xylit, über denselben, den Holzgeist und Mesit und deren Zersetzungsproducte durch Kali und Kalium, Weidmann u. Schweizer Nw. XIX, 512. Fortgesetzte Untersuchungen über denselben und seine Zersetzungsproducte, Weidmann u. Schweizer XX, 385. Verhalten desselben zum Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur, Weidmann u. Schweizer XX, 393.

Xylitharz, Verhalten desselben zum Schwefelsäurehydrat, Weidmann u. Schweizer XX, 404. Analyse desselben, Löwig und Weidmann XXI, 57.

Xylitnaphta, Verhalten derselben zur Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Weidmann u. Schweizer XX, 397.

Xylitöl, Verhalten desselben zum Schwefelsäurehydrat, Weidmann u. Schweizer XX, 403. Analyse desselben, Löwig u. Weidmann XXI, 56.

Xyloidin, Darstellung desselben, Böttger Nw. XX, 511.

Digitized by Google

Z.

Zeise, üb. Acechlorplatin, nebst Bemerkungen über einige andere Producte der Einwirkung zwischen demselben und Platinchlorid XX, 193.

Zimmtsäure, über dieselbe, deren Verbindungen und Zersetzungsproducte, Herzog Nw. XIX, 127.

Zink, über die Fällung des metallischen Kupfers aus neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd durch dasselbe und durch das dabei frei werdende Wasserstoffgas, Leykauf XIX, 124. Ueber die Eigenschaft eines Doppelchlorürs von demselben und Ammoniak, die Oberflächen von Metallen zu reinigen, Golfier-Besseyre XIX, 174.

Zinkoxyd, essigsaures, über das Verhalten desselben in höherer Temperatur, Völkel Nw. XX, 511.

Zinnoxyd, über die Auflöslichkeit desselben bei der Fällung mit kohlensaurem Natron aus verschiedenen auflöslichen Salzen in der Wärme, Leykauf XXI, 317. *Salpetersaures*, verbesserte Bereitungsart desselben zur Scharlach- u. Rosafärberei auf Wolle, Leykauf XIX, 126.

Zucker, über den Zustand und die Menge des in dem Zuckerrohrsafte enthaltenen, Plagne XXI, 38. Wirkung einer Säure auf denselben und die daraus entstehenden Producte, Mulder XXI, 219. Bemerkungen über Kürbis- und Runkelrübenzucker, Bley Nw. XXI, 255.

Zuckerrohr, Analyse des getrockneten, und Verfahren, um die Menge des darin enthaltenen Zuckerstoffes zu bestimmen, Hervy XXI, 419.

Zuckerrunkelrübe, über dieselbe, Braconnot XXI, 24. Bestandtheile derselben, Braconnot XXI, 37.

Zuckersäure, Bemerkungen über die Constitution derselben u. s. w., Liebig Nw. XIX, 448.

Zweifach-Schwefeläthyl, über dasselbe, Morin Nw. XIX, 128.

Berichtigung.

In der Anmerkung zur Abhandlung von Berzelius über die Analyse des Gusseisens und Stabeisens Bd. XXI, 247 und 248 ist statt *Karsten* (Druckfehler des Originals) zu lesen *Kersten*.

Digitized by Google

Guss und Druck von Friedrich Nies in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google